

ÜBER DEPROTONIERUNGSVERSUCHE AN
1.1-DIALKOXY- λ^5 -PHOSPHORINYL-(4)-ALKYL/
ARYL-CARBENIUMSALZEN.

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN IN 4-STELLUNG
OLEFINISCH SUBSTITUIERTER λ^5 -PHOSPHORINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie
der

Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

HANS HENNING POHL

aus Berlin

Marburg/Lahn 1974

ÜBER DEPROTONIERUNGSVERSUCHE AN
1.1-DIALKOXY- λ^5 -PHOSPHORINYL-(4)-ALKYL/
ARYL-CARBENIUMSALZEN.

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN IN 4-STELLUNG
OLEFINISCH SUBSTITUIERTER λ^5 -PHOSPHORINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie
der

Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

HANS HENNING POHL

aus Berlin

Marburg/Lahn 1974



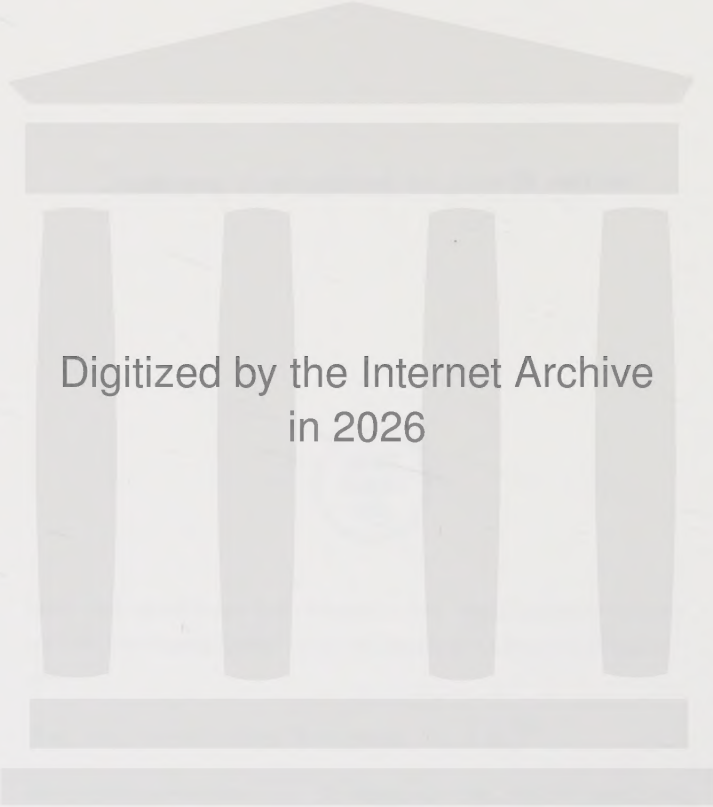
Von dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen am:

Tag der mündlichen Prüfung: 6.2.74

Berichterstatter: Professor Dr. Karl Dimroth

Mitberichterstatter: Professor Dr. H.G. Aurich

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552302_0012

Inhaltsverzeichnis

	<u>Allgemeiner Teil</u>	1
1.	Einleitung	1
2.	4-Alkylsubstituierte λ^3 -Phosphorine	3
3.	1.1-Dialkoxy-4-alkyl- λ^5 -phosphorine	3
3.1.	Darstellung und Eigenschaften	3
3.2.	^1H -NMR-Untersuchungen zur Elektronenverteilung	4
4.	1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorinyl-(4)-alkyl/aryl-carbeniumsalze	8
4.1.	Darstellung	8
4.2.	^1H -NMR-Spektren	10
4.3.	^{31}P -NMR-Spektren	12
4.4.	Chemische Eigenschaften	16
5.	Reaktion von 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorinyl-(4)-carbeniumsalzen mit starken Basen	17
5.1.	Deprotonierung in β -Stellung	19
5.1.1.	Darstellung und Eigenschaften von 4-Alkenyl- λ^5 -phosphorinen	19
5.1.1.1.	Massenspektren	21
5.1.1.2.	^1H -NMR-Spektren	22
5.1.1.3.	IR-Spektren	25
5.1.1.4.	UV-Spektren	27
5.1.2.	Darstellung und Eigenschaften "dimerer" 4-Alkenyl- λ^5 -phosphorine	28
5.1.2.1.	Massenspektren	31
5.1.2.2.	^1H -NMR-Spektren	32
5.1.2.3.	IR- und UV-Spektren	33
5.1.3.	Umsetzung des 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-methyl-carbenium-tetrafluoroborats mit starken Basen	34
5.2.	Deprotonierung in α -Stellung?	40

5.2.1.	Elektronenreiche Olefine, nucleophile Carbene	40
5.2.2.	Umsetzung des 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-carbenium-tetrafluoroborats mit starken Basen	42
5.2.2.1.	Röntgenstrukturanalyse des Reaktionsprodukts	43
5.2.2.2.	^1H -NMR-Spektrum	46
5.2.2.3.	^{31}P -NMR-Spektrum	48
5.2.2.4.	IR- und UV-Spektrum	49
5.2.2.5.	Diskussion des Bildungsmechanismus des Reaktionsprodukts	50
5.3.	Zusammenfassung	53
6.	Umsetzung des 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-n-propenyl- λ^5 -phosphorins mit Elektrophilen	54
6.1.	Umsetzung mit Säure	55
6.2.	Umsetzung mit λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbeniumsalzen	59
6.2.1.	UV-Spektren der Reaktionsprodukte	60
6.2.2.	Massenspektren	62
6.2.3.	^1H -NMR-Spektren	64
6.2.4.	^{13}C -NMR-Spektren	67
6.3.	Umsetzung mit Aryl-diazoniumsalzen	69
7.	Zusammenfassung	71
	<u>Experimenteller Teil</u>	73
	Literaturverzeichnis	108

Anhang: Falttafel

Hinweis:

Hochgestellte arabische Zahlen im Text verweisen auf das Literaturverzeichnis.

Die Formeln sind durchlaufend mit unterstrichenen arabischen Zahlen gekennzeichnet. Eine numerische Zusammenstellung befindet sich auf einer Ausklapptafel am Schluß der Arbeit.

Folgende Symbole wurden in den Formeln verwendet: Φ = Phenyl, isopropyl = Isopropyl, tert-butyl = tert. Butyl.

Allgemeiner Teil

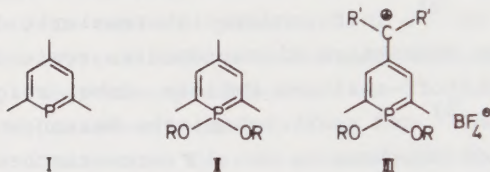
1. Einleitung

Der ersten Synthese eines λ^3 -Phosphorins I von G. Märkl ¹⁾ schloß sich eine eingehende Untersuchung dieser neuartigen Verbindungsklasse sowohl in theoretischer als auch präparativer Hinsicht an ²⁾. Insbesondere interessierte die Frage des aromatischen Charakters dieser Spezies sowie der Vergleich zum Stickstoff-analogen Pyridin. Dabei zeigen Röntgenstrukturanalysen ³⁾ und spektroskopische Messungen ²⁾, daß man dieses System durchaus zu den 6 π -aromatischen Verbindungen rechnen muß. Chemisch unterscheiden die λ^3 -Phosphorine sich von den entsprechend substituierten Pyridinen sehr stark. Zum Beispiel ist es weder gelungen, das Heteroatom im λ^3 -Phosphorin durch starke Säuren zu protonieren ⁴⁾, noch ließ sich eine Alkylierung am Phosphor mit starken Alkylierungsmitteln wie Oxoniumsalzen beobachten ^{2,5)}. Alle chemischen Untersuchungen an λ^3 -Phosphorinen beschränkten sich bisher auf substituierte Vertreter dieser Verbindungsklasse, jedoch gelang es auch, den unsubstituierten Heterocyclus darzustellen ⁴³⁾.

Eine hervorstechende Eigenschaft der λ^3 -Phosphorine ist ihre ausgeprägte Reaktionsfähigkeit am Phosphoratom. Ausgehend von λ^3 -Phosphorinen ließ sich eine große Zahl 1.1-disubstituierter λ^5 -Phosphorine herstellen, wobei als Substituenten Alkyl- ⁵⁾, Aryl- ⁶⁾, Acyl- ^{9, 42)}, Alkoxy- ⁷⁾, Aryloxy- ⁷⁾, Alkylthio- ⁸⁾, Dialkyl/arylamino- ⁹⁾ und Halogengruppen ¹⁰⁾ bekannt sind.

Als ersten Vertreter der 1.1-Hetero- λ^5 -phosphorine (die von den 1.1-Carbo- λ^5 -phosphorinen unterschieden werden)

synthetisierte W. Städe ⁷⁾ die 1.1-Dialkoxy- bzw. Diaryloxy- λ^5 -phosphorine II. Ausgehend von dieser Verbindungsklasse gelang W. Schäfer ¹¹⁾ die Darstellung des 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-carbenium-tetrafluoroborats III ($R' = H$).



Das Kation dieses Salzes, das in seiner Stabilität sogar die des Triphenyl-carbeniumions übertrifft, bildete den Ausgangspunkt für diese Arbeit. Während seine Reaktionsfähigkeit gegenüber Nucleophilen bereits Gegenstand eingehender Untersuchungen war ^{11,12)}, blieb sein Verhalten gegenüber schwach nucleophilen Basen offen. Ich wollte vor allem untersuchen, ob das Carbeniumion durch Abgabe eines Protons ein mesomeriestabilisiertes Carben bildet, wie dies bei einer ganzen Reihe zumeist heterocyclisch substituierter Carbeniumionen bekannt ist ¹³⁾.

Weitergehend schloß sich die Frage nach dem Verhalten von λ^5 -Phosphorinyl(4)-alkyl-carbeniumionen des Typs III ($R' = \text{Alkyl}$) gegenüber Basen an, da deren Deprotonierung erstmals Zugang zu olefinisch substituierten λ^5 -Phosphorinen erwarten ließ.

Diesen beiden Fragen gilt der Hauptteil der vorliegenden Arbeit. Die weiteren untersuchten Probleme ergaben sich aus den Resultaten dieser Untersuchungen.

2. 4-Alkylsubstituierte λ^3 -Phosphorine

Die Darstellung von alkylsubstituierten λ^3 -Phosphorinen gelingt durch Einwirkung von Phosphoniumjodid auf die entsprechenden Pyryliumsalze ¹⁴⁾. Nach dieser Methode wurden in dieser Arbeit die λ^3 -Phosphorine 1-6 hergestellt (Tabelle I). Erwartungsgemäß unterscheiden sich diese Verbindungen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften kaum von dem von G. Märkl ¹⁴⁾ beschriebenen 2.6-Diphenyl-4-methyl- λ^3 -phosphorin.

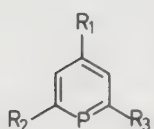
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
	R ₁	C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	isoC ₃ H ₇	isoC ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃
	R ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	C ₆ D ₅

Tabelle I: Dargestellte 4-Alkyl- λ^3 -phosphorine

Die Struktur der Verbindungen 1-6 ist durch analytische und spektroskopische Daten gesichert (siehe experimenteller Teil).

3. 1.1-Dialkoxy-4-alkyl- λ^5 -phosphorine

3.1. Darstellung und Eigenschaften

Die 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorine 7-16 (Tabelle II) wurden nach W. Städe ⁷⁾ durch Oxidation der entsprechenden λ^3 -Phosphorine mit Quecksilber-II-acetat in Gegenwart von überschüssigem Alkohol dargestellt. Ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften entsprechen weitgehend denen des von W. Schäfer ¹¹⁾ dargestellten 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-methyl- λ^5 -phosphorin.

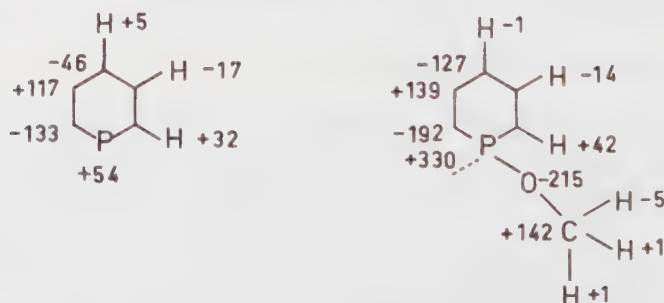
	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>
R ₁	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	isoC ₃ H ₇	isoC ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅
R ₂	C ₆ H ₅	C ₆ D ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅
R ₃	CD ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CD ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃

Tabelle II: Dargestellte 1.1-Dialkoxy-4-alkyl- λ^5 -phosphorine

Die Struktur der Verbindungen 7-16 ist durch analytische und spektroskopische Daten gesichert (siehe experimenteller Teil).

3.2. ¹H-NMR Untersuchungen zur Elektronenverteilung in 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorinen

Ueber den Bindungszustand in λ^5 -Phosphorinen sind mehrere Untersuchungen angestellt worden ¹⁵⁾. CNDO/2 Berechnungen von A. Schweig und H. Oehling ¹⁶⁾ brachten neue Einsicht in das Problem der Bindungsverhältnisse in λ^3 - und λ^5 -Phosphorinen. Diese Berechnungen führten zu folgendem Bild der Elektronenverteilung in λ^3 - und λ^5 -Phosphorinen:



Die angegebenen Zahlenwerte geben die mit 10^3 multiplizierten Ueberschußladungen an diesen Atomen an.

In beiden Heterocyclen ergibt sich qualitativ das gleiche Bild:

Positivierung der C-Atome-C-3 und des Phosphors, negative Teilladung an dem C-Atom-C-2 und C-4. Dieser Effekt ist jedoch im Fall der λ^5 -Phosphorine deutlich stärker ausgeprägt ^{x)}.

Die Abstufung der Elektronenverteilung in λ^3 - und λ^5 -Phosphorinen läßt sich in ihrer Richtung auch den ^1H -NMR-Spektren 4-alkylsubstituierter λ^3 - und λ^5 -Phosphorine entnehmen.

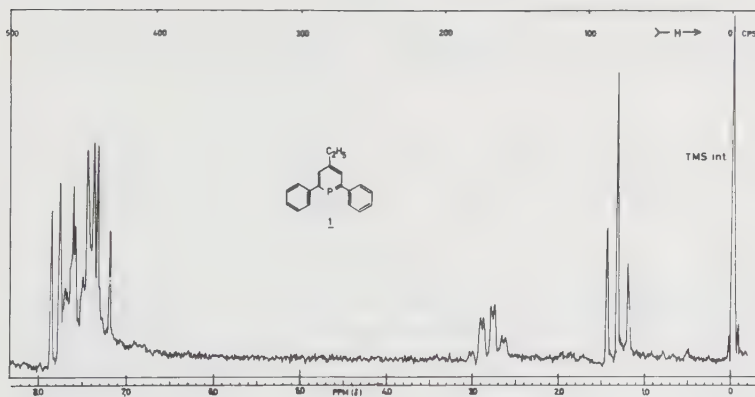


Abb. 1: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum des 2.6-Diphenyl-4-äthyl- λ^3 -phosphorins **1** in CDCl_3 .

^{x)} Jüngste unveröffentlichte ^{13}C -NMR-Messungen von H.J. Jakobsen stehen mit diesen berechneten Werten der Elektronenverteilung in guter Uebereinstimmung.

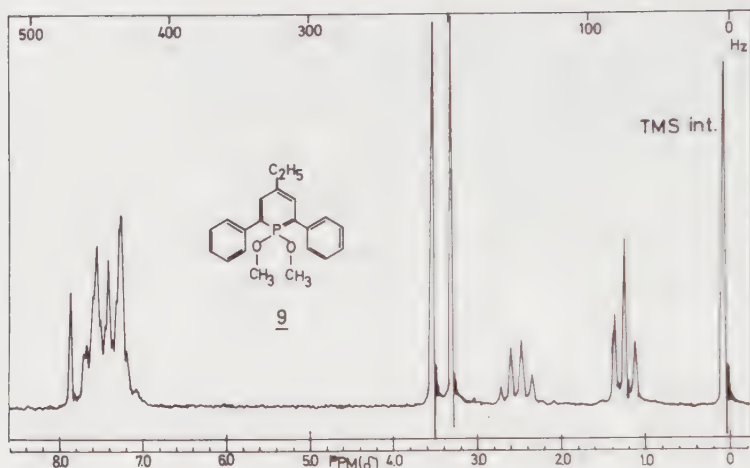


Abb. 2: 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum des 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-äthyl- λ^5 -phosphorins **9** in CDCl_3 .

In Abb. 1 und 2 sind die ^1H -NMR-Spektren des 2,6-Diphenyl-4-äthyl- λ^3 -phosphorins **1** und des 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-äthyl- λ^5 -phosphorins **9** dargestellt. Im Gegensatz zum λ^3 -Phosphorin **1** tritt beim λ^5 -Phosphorin **9** keine Spin-Spin Kopplung zwischen dem Phosphor und den Protonen der CH_2 -Gruppe auf. Außerdem ist das Resonanzsignal dieser Protonen im Fall des λ^5 -Phosphorins nach deutlich höherem Feld (0,35 ppm) verschoben. Beide Befunde lassen folgenden Schluß zu: 1. Die fehlende Kopplung wird bedingt durch eine erhöhte Polarität im λ^5 -Phosphorinring; 2. die diamagnetische Verschiebung des Resonanzsignals beim λ^5 -Phosphorin folgt aus der erhöhten Elektronendichte in 4-Stellung. Diese Richtung der

Polarität in 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorinen wurde bereits von W. Städe durch Dipolmessungen an 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenyl- und 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-(4'-chlorphenyl)- λ^5 -phosphorin festgestellt ⁷⁾.

Die Richtung der chemischen Verschiebung der Alkylgruppe in 4-Stellung vom λ^3 - zum λ^5 -Phosphorin korreliert mit der von p-substituierten Toluolen, bei denen das Resonanzsignal der Methylgruppe mit steigender Elektronendonatorfähigkeit des Substituenten X nach höherem Feld verschoben wird (Tabelle III).

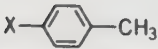
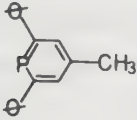
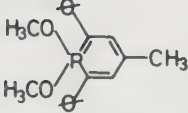
	$\delta \text{CH}_3 / \text{PPM}$
X= NO ₂	2,45
H	2,32
OCH ₃	2,28
NH ₂	2,20
	2,54
	2,18

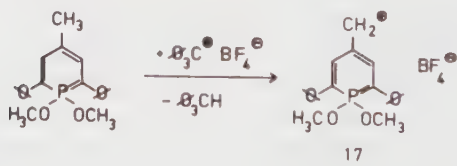
Tabelle III

Chemische Verschiebung des ^1H -NMR Resonanzsignals der Methylgruppe in substituierten Toluolen und in 4-Methyl- λ^3 - bzw. λ^5 -phosphorin.

4. 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorinyl-(4)-alkyl/aryl-
carbenium-salze

4.1. Darstellung

Das chemische Verhalten von 1.1-Dialkoxy-4-alkyl- λ^5 -phosphorinen steht in Einklang mit der von A. Schweig und H. Oehling ¹⁶⁾ errechneten Elektronenverteilung in dieser Verbindungsklasse. Die dort berechnete hohe Elektronendichte am C-Atom C-4 konnte W. Schäfer ^{11, 17)} bereits vorher auf chemischem Wege sichtbar machen, indem es ihm gelang, am C-4' des 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-methyl- λ^5 -phosphorins ein Hydridion abzuspalten. Setzt man dieses λ^5 -Phosphorin mit Triphenyl-carbenium-tetrafluoroborat um, so findet in nahezu quantitativer Ausbeute ein Hydridionenaustausch statt und es entstehen 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-carbenium-tetrafluoroborat 17 und Triphenylmethan. Diese Reaktion demonstriert, daß sich der λ^5 -Phosphorinylrest gerade umgekehrt wie ein Pyridylrest verhält (am 4-Methyl-pyridin zeigen die Protonen der CH₃ Gruppe acids Verhalten) und eher einem p-Dimethylanilinorest verwandt ist ⁴⁴⁾.



Eine Reihe analoger Salze wurde in dieser Arbeit auf demselben Wege isoliert (Tabelle IV).

Die Konstitution der Verbindungen ist durch analytische und spektroskopische Daten belegt (siehe experimenteller Teil).

	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>
R_1	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃
R_2	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃
R_3	C ₆ D ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃
R_4	CH ₃	CD ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CD ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃

Tabelle IV: Dargestellte 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorinyl-(4)-alkyl/aryl-carbenium-salze

Für die erstaunliche Stabilität dieser Kationen wird die weitgehende Delokalisierung der positiven Ladung, wie dies durch die Grenzstrukturen a-c zum Ausdruck kommt, verantwortlich gemacht ¹¹⁾.

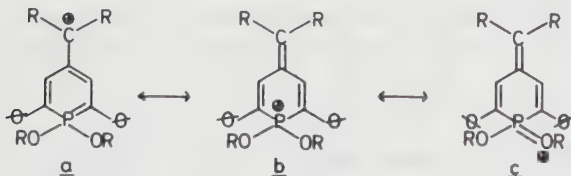


Abb. 3: Mesomeriestabilisierung der 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorinyl-(4)-carbeniumionen.

Daß den Grenzstrukturen b-c tatsächlich ein bedeutendes Gewicht zur Beschreibung des Grundzustandes zugemessen werden muß, geht auch aus $^1\text{H-NMR}$ Untersuchungen hervor.

4.2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die Konstitution des Kations 17 wird durch sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum belegt. Zusätzliche Information zur Struktur dieser Verbindungsklasse vermögen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Salze 20-25 zu geben. Zur Verdeutlichung seien die Spektren von 17, 25 und 26 in Abbildung 4-6 gegenübergestellt.

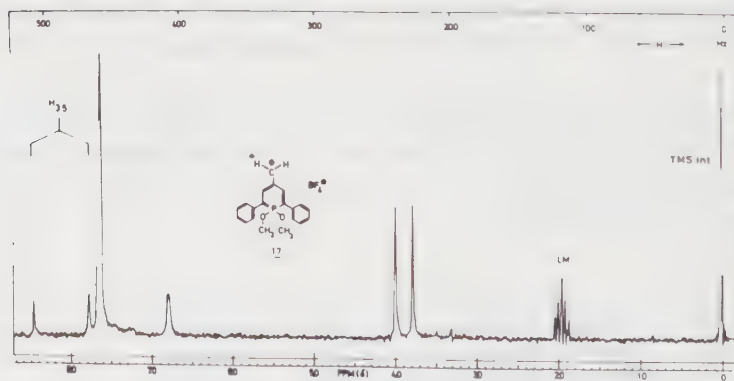


Abb. 4: 100 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-carbenium-tetrafluoroborats 17 in CD_3CN .

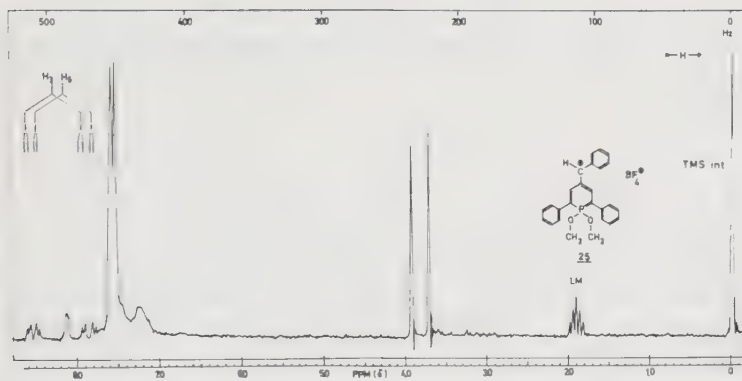


Abb. 5: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum des 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-phenyl-carbenium-tetrafluoroborats 25 in CD_3CN .

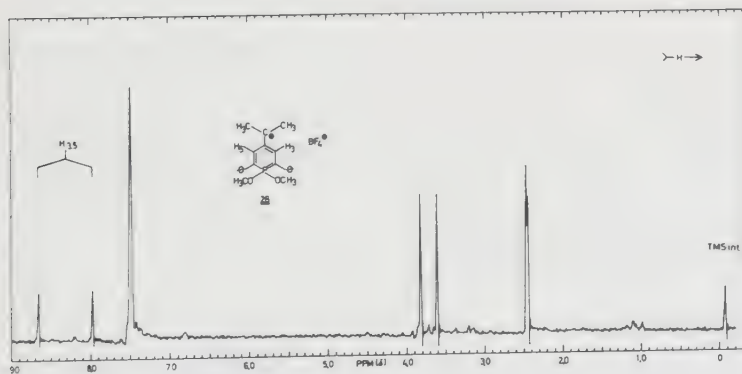


Abb. 6: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum des 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-dimethyl-carbenium-tetrafluoroborats 26 in CD_3CN .

Für die beiden äquivalenten meta-Protonen $H_{3,5}$ in 17 (Abb. 4) findet man bei 8.18 ppm ein Dublett, das durch Aufspaltung mit dem Kernspin des Phosphors hervorgerufen wird.

Alle am Carbenium-C-Atom unsymmetrisch substituierten Salze (z.B.: 25, Abb. 5) zeigen dagegen zwei verschiedene Resonanzsignale für die beiden meta-Protonen $H_{3,5}$. Als Ursache muß man annehmen, daß in den Kationen die freie Drehbarkeit um die Achse der C-Atome C_4-C_4' infolge zumindest partiellen Doppelbindungscharakters so stark eingeschränkt ist, daß die meta-Protonen $H_{3,5}$ im Fall der am Carbenium-C-Atom unsymmetrisch substituierten Vertreter eine unterschiedliche chemische Umgebung erhalten. Spin-Spin Kopplung dieser verschiedenen Protonen untereinander bei gleichzeitiger Spin-Spin Kopplung mit dem Phosphor machen das beobachtete Aufspaltungsschema verständlich. Bei 26 (Abb. 6) entfällt wie bei 17 die Ursache der Nichtäquivalenz der meta-Protonen $H_{3,5}$, so daß wieder das einfache Dublett zu beobachten ist.

Aus allem muß also gefolgert werden, daß die Grenzstrukturen b und c (Abb. 3) einen wesentlichen Beitrag zur Beschreibung des Grundzustandes der λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbeniumionen liefern. Temperaturabhängige Messungen ergaben bei 20 und 25 keine Aufhebung der Rotationsbarriere unterhalb 75° C.

Ähnliche Beobachtungen werden von Olah¹⁸⁾ beim 4-Tolyl-äthyl-carbeniumion gefunden.

4.3. ^{31}P -NMR-Spektren

Die ^{31}P -NMR-Spektren der λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbeniumsalze wurden in CD_3CN mit 85% iger H_3PO_4 als externem

Standard vermessen. Tabelle V gibt die chemische Verschiebung einiger Derivate an.

	<u>17</u>	<u>20</u>	<u>26</u>	<u>28</u>
δ/PPM	-49,3	-52,0	-52,2	-58,4

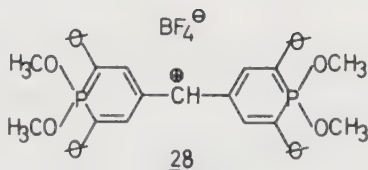


Tabelle V: Chemische Verschiebung der λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbeniumsalze.

Abb. 7 zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum des Salzes 26 sowie ein "off resonanz" Spektrum derselben Verbindung, das in guter Uebereinstimmung mit einem aus ^1H -NMR Daten erhältlichen simulierten Spektrum steht.

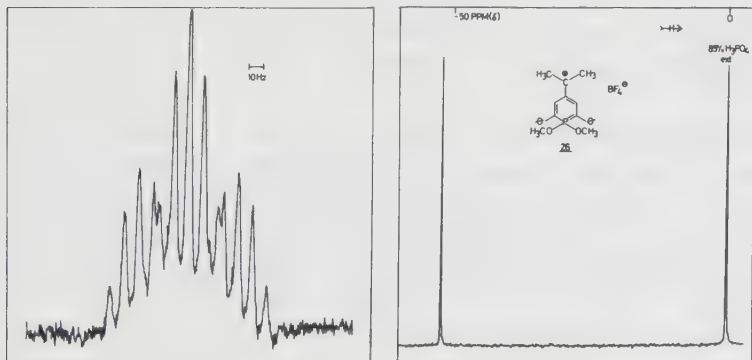


Abb. 7: ^{31}P -NMR-Spektrum des 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-dimethyl-carbeniumsalzes 26 in CD_3CN .

Zum Vergleich sind in Tabelle VI die ^{31}P -NMR Daten einiger Phosphorine, sowie weiterer P-Verbindungen zusammengefaßt.

Tabelle VI: ^{31}P -NMR Daten ausgewählter P- Verbindungen

	/ppm	LM	Lit.
2.6-Diphenyl-4-methyl- λ^3 -phosphorin	- 176,7 a)	C_6D_6	
1.1-Difluoro-2.4.6-tri- phenyl- λ^5 -phosphorin	- 73,0	C_6D_6	10)
1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- 4-äthyl- λ^5 -phosphorin <u>9</u>	- 64,6 a)	C_6D_6	
1.1-Bis-ditolylamino-2.4.6- triphenyl- λ^5 -phosphorin	- 29,4	C_6D_6	9)
1-Phenyl-1-methyl-2.4.6- triphenyl- λ^5 -phosphorin	+ 6,5		19)
$\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	+ 2,4	fl.	20)
$\text{P}(\text{OCH}_3)_4^+ \text{SbCl}_6^-$	- 1,4	CH_3CN	20)
$\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)_2$	- 52,2	fl.	20)
$\text{P}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)_2^+ \text{SbCl}_6^-$	- 98,2	CH_3CN	20)
$\text{P}(\text{CH}_3)_4^+ \text{Br}^-$	- 25,1		21)

a) Die Werte dieser Verbindungen zeigen praktisch keine Abweichung von den entsprechenden 2.4.6-Triphenyl- λ^5 -phosphorinen ^{1,5)}.

Die untersuchten 1.1-heterosubstituierten λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbeniumionen weisen eine chemische Verschiebung von -49 bis -53 ppm auf. Ihre Absorptionen liegen damit im Vergleich zu den 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorinen um ca. 12 ppm (direkter Vergleich 9-20 12,6 ppm) nach höherem Feld verschoben.

Diese diamagnetische Verschiebung läßt sich durch die Theorie von Letcher und Van Wazer ²²⁾ deuten.

Nach diesen Autoren kann man die chemische Verschiebung $\delta_{\text{beob.}}$ als Summe der Anteile δ_{σ} und δ_{π} auffassen.

$$\delta_{\text{beob.}} = \delta_{\sigma} + \delta_{\pi} \quad (1)$$

δ_{σ} spiegelt den Einfluß der σ -Elektronen wieder und ist abhängig von der Elektronegativität der Liganden und den Bindungswinkeln. Die Größe δ_{π} ist durch den Ausdruck (2) gegeben; n_{π} ist die Zahl der sich in d-Orbitalen befindenden Elektronen, also ein Maß für die Stärke der π -Bindung des Phosphors mit seinen Liganden.

$$\delta_{\pi} = -149 n_{\pi} \quad (2)$$

Demnach führen steigende Elektronegativität der Liganden und Abnahme der π -Bindungsanteile zu einer Verschiebung des ^{31}P -Resonanzsignals nach höherem Feld.

In den λ^5 -Phosphorinyl-(4)-alkyl-carbeniumionen kann man im Gegensatz zu den 1,1-heterosubstituierten 4-Alkyl- λ^5 -phosphorinen eine Annahme des π -Bindungscharakters annehmen, wie es in der Resonanzformel b in Abb. 3 zum Ausdruck kommt. Bei gleicher Elektronegativität der Liganden sollte demzufolge beim Uebergang vom 1,1-Dialkoxy-4-alkyl- λ^5 -phosphorin zum entsprechenden λ^5 -Phosphorinyl-(4)-alkyl-carbeniumion eine Verschiebung des ^{31}P -Resonanzsignals nach höherem Feld stattfinden, was mit der Beobachtung in Übereinstimmung steht.

Die Theorie von Letcher und Van Wazer ist jedoch nicht unangefochten. So gelangen M. Murray et.al. ²⁰⁾ zu einer genau entgegengesetzten Ansicht, wenn sie die chemische Verschiebung der Alkoxyphosphoniumsalze $\text{R}_n\text{P}(\text{OR})_{4-n}^{\oplus} \text{SbCl}_6^{\ominus}$ mit den entsprechenden Phosphorylverbindungen $\text{O}=\text{PR}_n(\text{OR})_{3-n}$ vergleichen.

Diese Autoren stellen fest, daß mit steigender Elektro-
negativität der Liganden am Phosphor eine Entschirmung
des Phosphorkernes erfolgt, mit Zunahme der π -Ladungs-
dichte am Phosphor dagegen eine stärkere Abschirmung
desselben.

Ein eindeutiges Konzept der Einflüsse auf die ^{31}P -Ver-
schiebung liegt also nicht vor, und somit ist auch die
Interpretation der beobachteten ^{31}P -Verschiebungen nicht
ohne weiteres möglich.

4.4. Chemische Eigenschaften

Die Reaktionsfähigkeit des 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-
 λ^5 -phosphorinyl-(4)-carbeniumsalzes 17 gegenüber Nu-
cleophilen ist von W. Schäfer eingehend studiert worden ²³⁾.
Dabei erwies sich 17 als ein ambidentes Kation, das einer-
seits Nucleophile in 4'-Stellung zu addieren vermag, an-
dererseits mit Nucleophilen unter Abspaltung einer CH_3 -
Gruppe vom Sauerstoff zu einem ungesättigten cyclischen
Phosphinsäureester reagiert.

Wider Erwarten ließen sich die von W. Schäfer an 17 durch-
geführten Reaktionen nicht in vollem Umfang auf die Kationen
20, 23, 25 und 26 übertragen.

Natriumborarat überführt alle die genannten Kationen
praktisch quantitativ in die entsprechenden λ^5 -Phos-
phorine 9, 12, 16 bzw. 14. Cyanidionen addieren an C-Atom
 C_4' der Kationen 20, 23 und 26 zu den Nitrilen 29 - 31.
Von 25 wurde kein analoges Produkt erhalten. Bei der Um-
setzung mit Hydroxidionen konnte in keinem Fall eine Ana-
logie zu 17 gefunden werden.

Weitere Reaktionen, insbesondere die Umsetzung zu den
"thermodynamisch kontrollierten" Produkten, die durch Ab-
spaltung eines Alkylkations vom Sauerstoff erhalten wer-
den, wurden nicht durchgeführt.

Abb. 8 faßt die untersuchten Reaktionen zusammen.

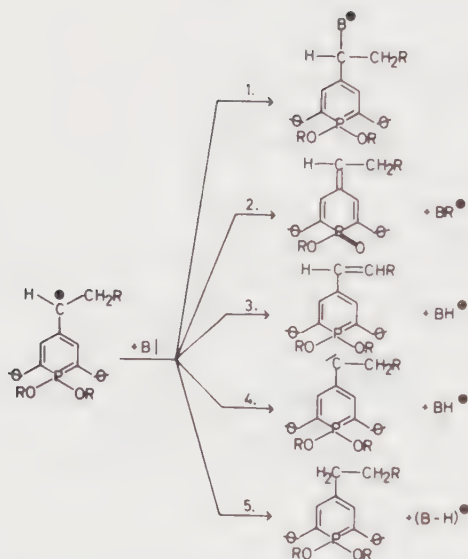


Abb. 9: Reaktionsmöglichkeiten von 1,1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorinyl-(4)-alkyl-carbeniumsalzen mit Basen

Von diesen Möglichkeiten sind die Reaktionen 1 und 2 bereits bekannt ¹⁷⁾. Schwache Basen, wie Hydrid-, Cyanid- und Thiocyanationen (die aber starke Nucleophile sind) addieren auf dem Weg 1 glatt an das Carbenium-C-Atom von 17. Die ebenfalls schwachen Basen Chlorid-, Bromid- und Jodidionen (deren Nucleophilie gering ist) überführen 17 dagegen nach dem Weg 2 unter Abspaltung eines Methylkations zum 1-Oxo-1-methoxy-2,6-diphenyl-4-methylen-phosphacyclohexedien-(2.5).

Starke Basen, deren Nucleophilie gering ist, lassen die Reaktionsmöglichkeiten 3 und 4 erwarten. Deprotonierung am β -C-Atom führt zu olefinisch substituierten λ^5 -Phosphorinen, die auf diesem Wege erstmals zugänglich wurden. Nicht unwahrscheinlich scheint jedoch auch der Weg 4. Protonenabstraktion am Carbenium-C-Atom ergibt ein durch den λ^5 -Phosphorinring stark mesomeriestabilisiertes Carben.

Setzt man als Base ein Alkylamin wie beispielsweise N.N-Diisopropyläthylamin ein, so könnte als 5. Reaktionsmöglichkeit die intermolekulare Hydridionenübertragung vom Amin (das dabei in ein Alkylenimmonium-salz übergeht) auf das Kation eintreten ²⁴⁾.

Im folgenden Teil der Arbeit sind die Ergebnisse der Umsetzung von 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorinyl-(4)-alkyl-carbeniumsalzen mit N.N-Diisopropyl-äthylamin als starker Base behandelt.

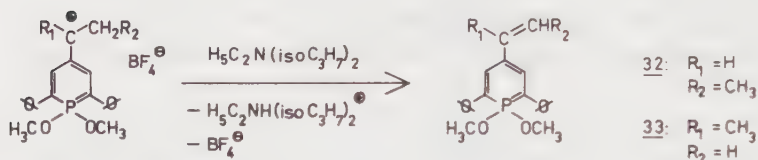
5.1. Deprotonierung von 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorinyl-(4)-alkyl-carbeniumionen in β -Stellung

5.1.1. Darstellung und Eigenschaften von 4-Alkenyl- λ^5 -phosphorinen

Von den in Abb. 9 zusammengefaßten Reaktionsmöglichkeiten der 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorinyl-(4)-alkyl-carbeniumsalze mit Basen wird im Fall der Kationen 23 und 26 der Weg 3 befolgt. Tropft man die in Acetonitril gelösten Kationen zu einem großen Ueberschuß desamins, das im gleichen Lösungsmittel gelöst ist, so gelangt man in guten Ausbeuten (60 - 70 %) zu den in 4-Stellung olefinisch substituierten λ^5 -Phosphorinen 32 bzw. 33 ^{x)}. Diese beiden

x) Dieser Versuch ließ sich nicht bei allen Ansätzen reproduzieren (siehe Kap. 5.1.2.).

Verbindungen sind die ersten 1.1-heterosubstituierten λ^5 -Phosphorine, die am Ring olefinische Substituenten tragen.



Beide λ^5 -Phosphorine sind gut kristallisierende, gelbe Substanzen. In Lösung zeigen sie die für die meisten 1.1-heterosubstituierten λ^5 -Phosphorine charakteristische gelb/grüne Fluoreszenz. Sie lassen sich aus niederen Alkoholen umkristallisieren und können in verschlossenen Gefäßen einige Wochen aufbewahrt werden. In Benzol, Aceton, Acetonitril und Tetrahydrofuran sind sie gut löslich, weniger gut in Cyclohexan, Petroläther und Alkoholen. Beide Substanzen schmelzen unzersetzt. Ein λ^5 -Phosphorinylrest und ein N.N-Dimethylanilinrest üben auf einen Substituenten in 4-Stellung einen ähnlichen elektronischen Effekt aus. Aus diesem Grunde sollten die Verbindungen 32 und 33 eine gewisse Verwandtschaft mit dem von Wizinger ²⁵⁾ eingehend untersuchten 1.1-Bis- p-N.N-dimethylanilino - äthylen besitzen. In der Tat läßt sich bei den λ^5 -Phosphorinen 32 und 33 eine erhöhte Bereitschaft zur Addition von Elektrophilen an das β -C-Atom der olefinischen Doppelbindung feststellen.

Die Struktur der Verbindungen 32 und 33 wird durch die analytischen und spektroskopischen Daten belegt.

5.1.1.1. Massenspektroskopische Strukturnachweise

Die massenspektroskopische Untersuchung liefert bei den isomeren Propenyl- λ^5 -phosphorinen 32 und 33 als Basispeak den Molekülionenpeak bei m/e 350. Bei 33 findet man auch den doppelt geladenen Molekülionenpeak bei m/e 175. Fragmentierungsreaktionen erfolgen bei einer Elektronenstoßionisierungsenergie von 70 eV in beiden Fällen mit geringer Intensität.

Aus beiden Molekülionen wird ein Methylradikal vom Sauerstoff abgespalten, wobei das Fragment m/e 335 entsteht. Die anschließende Abspaltung eines Methoxyrestes ergibt bei 33 das Bruchstück m/e 319. Aus dem Molekülion von 32 spaltet sich (nach einer Wanderung der Doppelbindung) ein Vinylradikal ab und liefert das Fragment des Carbeniumions 17 bei m/e 323. Beide Molekülionen verlieren einen $P-(OCH_3)_2$ -Rest und ergeben die Bruchstücke m/e 257 und m/e 93.

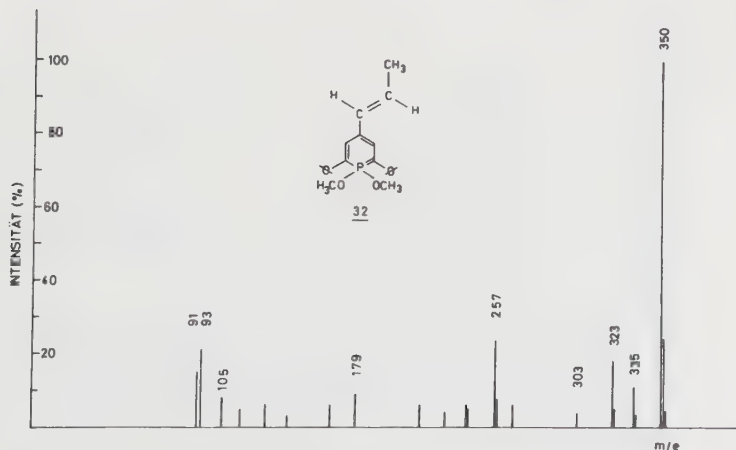


Abb. 10: Massenspektrum des 1,1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-propenyl- λ^5 -phosphorins 32.

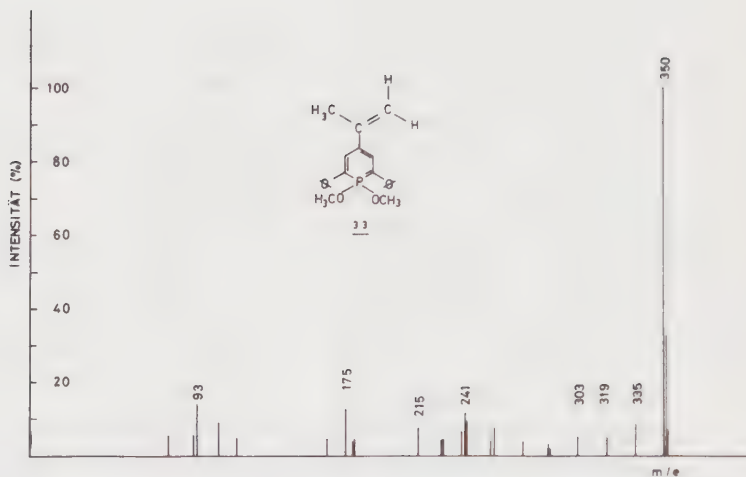


Abb. 11: Massenspektrum des 1.1-Dimethoxy-2.6-di-phenyl-4-isopropenyl- λ^5 -phosphorins 33.

5.1.1.2 ^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren der λ^5 -Phosphorine 32 und 33 wurden in d_6 -Benzol vermessen. Sie liefern einen eindeutigen Strukturbeweis für beide Verbindungen. Lage und ^{31}P -Kopplungskonstanten der Signale der meta-Protonen $\text{H}_{3,5}$ sowie der Methoxyprotonen bestätigen das Vorliegen eines 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorins. Die olefinischen Protonen absorbieren in dem für sie typischen Bereich.

Bei 32 (Abb. 12) stellt der olefinische Teil des Spektrums ein ABX_3 System dar. Ein Doppelresonanzexperiment vereinfacht das Spektrum zu einem AB System, dem die Kopplungs- und Verschiebungsparameter einfach zu entnehmen sind. Die Berechnung liefert für H_a eine chemische Verschiebung von 6,4 ppm, für H_b 5,8 ppm. Die

vicinale Kopplungskonstante $J_{H_a-H_b}$ beträgt 16,0 Hz. Die Größe dieser Kopplungskonstanten spricht für die trans-Konfiguration an der Doppelbindung (dieser Befund wird durch IR-Daten bestätigt). Im unentkoppelten Spektrum werden die beiden Signale für H_b durch die Protonen der Methylgruppe ($\delta = 1,87$ ppm) jeweils zum Quartett aufgespalten ($J_{H_b-H} = 7,0$ Hz). Die allylische Kopplung dieser Methylprotonen mit H_a ist im Spektrum angedeutet, jedoch nicht mehr aufgelöst. Die Resonanzsignale der Methoxyprotonen ($\delta = 3,02$ ppm, $J_{P-H} 14,0$ Hz) und der meta-Protonen $H_{3,5}$ ($\delta = 7,78$ ppm, $J_{P-H} 37,0$ Hz) sind nahezu identisch mit denen des in 4-Stellung gesättigten λ^5 -Phosphorin 12.

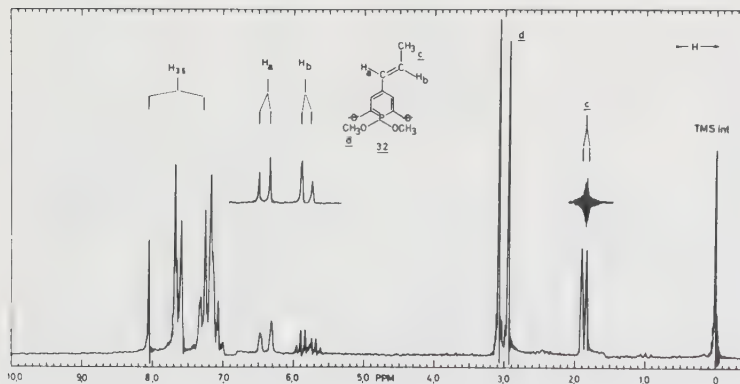


Abb. 12: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum des 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-n-propenyl- λ^5 -phosphorins 32.

Bei 33 (Abb. 13) absorbieren die diastereotopen olefinischen Protonen H_a und H_b bei 5,32 bzw. 4,95 ppm. Diese Zuordnung wird auf Grund Analogieschlüsse zum Isopropenylbenzol ²⁶⁾ getroffen. Sie sollte sich durch ein Kern-Overhauser Experiment bestätigen lassen. Die Signale beider Protonen erscheinen verbreitert, jedoch ist eine geminale Kopplung nicht mehr aufgelöst. Die charakteristischen Dubletts der Methoxy- und meta-Protonen erscheinen bei 3,03 (J_{P-H} 14,0 Hz) bzw. 8,14 ppm (J_{P-H} 37,0 Hz). Das Singulett bei 2,18 ppm ist den Protonen der Methylgruppe zuzuordnen.

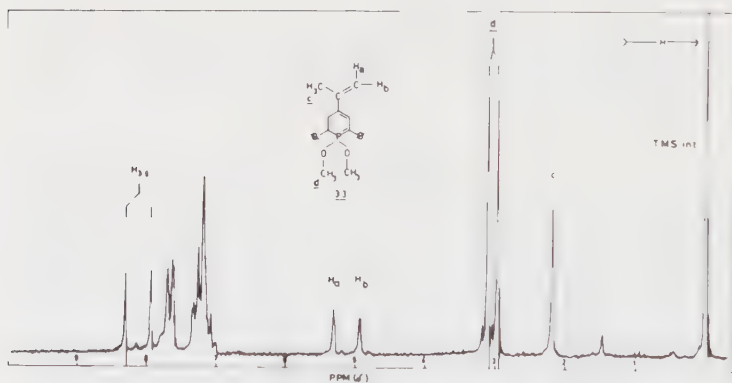


Abb. 13: 100 MHz 1H -NMR-Spektrum des 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-isopropenyl- Δ^5 -phosphorins 33

5.1.1.3 IR-Spektren

Einen wichtigen Beitrag zum Strukturbeweis der Verbindungen 32 und 33 liefern die IR-Spektren. Die IR-Spektren beider Verbindungen zeigen im Bereich 1440 bis 1600 cm^{-1} fünf intensive Absorptionen, die bei allen bisher untersuchten 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorinen gefunden werden ⁷⁾. Die breiten und starken Banden bei 1015 cm^{-1} (32) und 995 cm^{-1} (33) werden durch die P-O-C_{aliph.} Valenzschwingung verursacht ²⁷⁾. Die olefinische Doppelbindung wird durch mittlere Absorptionen bei 1650 cm^{-1} (32) und 1605 cm^{-1} (33) belegt, die der C=C Streckschwingung zuzuordnen sind ²⁷⁾. Beide Absorptionen fehlen den gesättigten Analoga 12 bzw. 14.

Darüberhinaus erhält man aus dem IR-Spektrum des 4-n-Propenyl- λ^5 -phosphorins 32 Aufschluß über die Konfiguration an der Doppelbindung. Cis- und trans-Olefine lassen sich durch charakteristische Unterschiede in der Lage der "in plane" H-Deformationsschwingung identifizieren ²⁷⁾. Absorptionsbanden bei 1315 cm^{-1} und 965 cm^{-1} lassen sich der "in plane" bzw. der "out of plane" H-Deformationsschwingung eines trans substituierten Olefins zuordnen. Beide Absorptionen fehlen dem IR-Spektrum des gesättigten λ^5 -Phosphorins 12. Außerdem sind im Spektrum von 32 die entsprechenden Banden, die ein cis-Olefin hervorrufen würde, nicht zu finden. Vergleiche an Kalottenmodellen zeigen, daß auch sterische Gründe diese Konfiguration plausibel erscheinen lassen, da im Falle der cis-Konfiguration eine Konjugation der Doppelbindung mit dem λ^5 -Phosphoringerüst aus sterischen Gründen stark behindert wird.

In den Abb. 14 und 15 sind die in KBr aufgenommenen IR-Spektren der λ^5 -Phosphorine 12 und 32 gegenübergestellt.

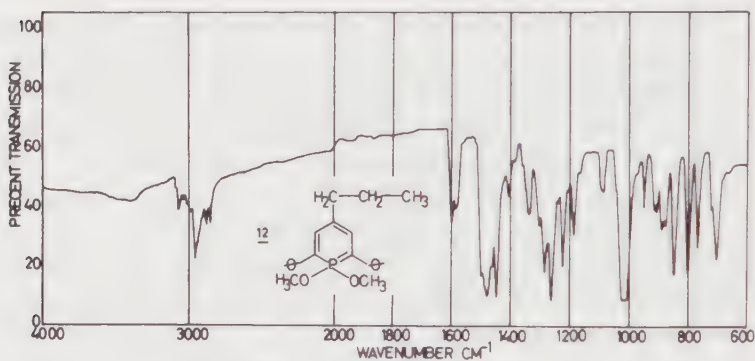


Abb. 14: IR-Spektrum des 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-n-propyl- λ^5 -phosphorins 12 in KBr.

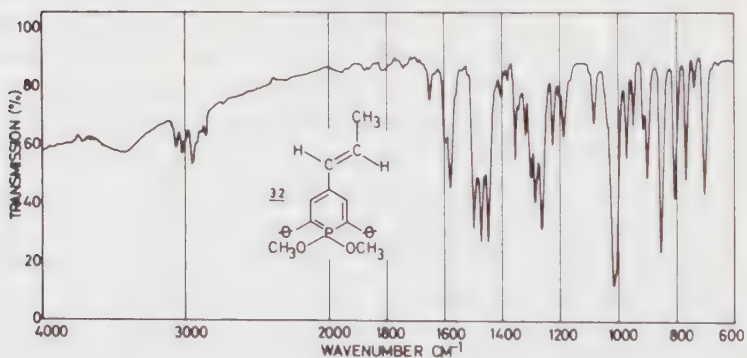


Abb. 15: IR-Spektrum des 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl-4-n-propenyl- λ^5 -phosphorins 32 in KBr.

5.1.1.4 UV-Spektren

Die in Abb. 16 dargestellten UV-Spektren der olefinisch substituierten λ^5 -Phosphorine 32 und 33 zeigen hinsichtlich der Lage der längstwelligen Absorptionsbande und der molaren Extinktionskoeffizienten die charakteristischen Merkmale der 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorine ²⁾. Die deutlich bathochrome Verschiebung bei 32 verglichen mit 12 (17 nm) deutet wie die ¹H-NMR- und IR-Spektren ebenfalls auf die trans-Konfiguration an der Doppelbindung hin. Wegen sterischer Behinderung der Methylgruppe und der meta-Protonen H_{3,5} des λ^5 -Phosphorinringes sollte im cis-Olefin eine Konjugation nur in geringem Maße stattfinden.

Diese sterische Behinderung der Konjugationsmöglichkeit tritt dagegen im λ^5 -Phosphorin 33 ein. Diese Verbindung absorbiert praktisch bei derselben Wellenlänge wie das gesättigte λ^5 -Phosphorin 14.

Erstaunlicherweise findet man bei 32 gegenüber dem gesättigten λ^5 -Phosphorin 12 eine deutliche Verringerung der Absorptionsintensität. Dieser hypochrome Effekt konnte nicht gedeutet werden.

In Tabelle VII sind die UV Daten der gesättigten und ungesättigten λ^5 -Phosphorine gegenübergestellt.

	λ_1/nm	ϵ_1	λ_2/nm	ϵ_2
<u>12</u>	409	21300	235	25300
<u>32</u>	426	13500	269	16500
<u>14</u>	409	19800	235	23300
<u>33</u>	411	18400	261	16500

Tabelle VII: UV Daten der λ^5 -Phosphorine 12, 14, 32 und 33 (CH₃OH)

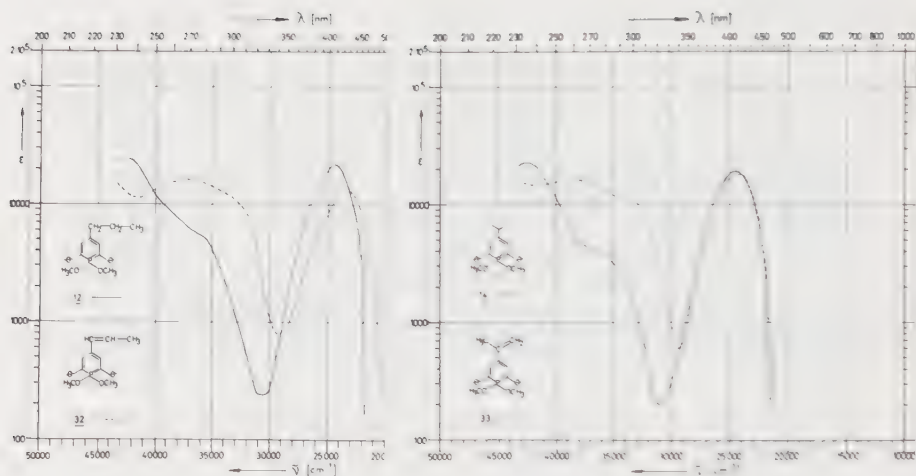


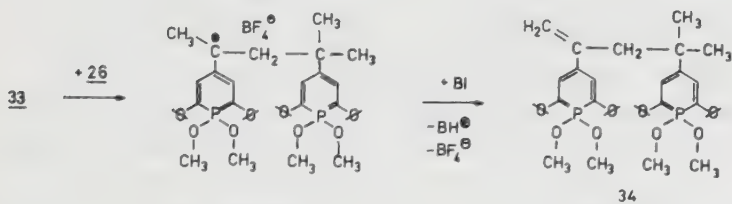
Abb. 16: UV-Spektren der λ^5 -Phosphorine 12, 32, 14 und 33 in Methanol

5.1.2 Darstellung und Eigenschaften "dimerer" 4-Alkenyl- λ^5 -phosphorine

Wie bereits im Kapitel 5.1.1 bemerkt wurde, ließ sich die Deprotonierung des 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-dimethylcarbeniumsalzes 26 zum λ^5 -Phosphorin 33 nicht in allen Ansätzen reproduzieren. Trotz scheinbar gleicher Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, Konzentration) ließ sich einmal das bereits beschriebene 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-isopropenyl- λ^5 -phosphorin 33 (60 %) isolieren, in einem anderen Fall ein λ^5 -Phosphorin (54 %), dem auf Grund spektroskopischer Daten die Struktur eines 2.4-Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)]-4-methylpenten -(1) 34 zuzuschreiben ist.

34 kristallisiert in gelbgrünen Nadeln. Hinsichtlich seiner allgemeinen physikalischen Eigenschaften (Löslichkeit, Schmelzverhalten usw.) besitzt diese Substanz die gleichen Merkmale wie die monomeren λ^5 -Phosphorine. Sie zersetzt sich allerdings an Kieselgel, so daß seine Chromatographie an diesem Trägermaterial nur mit großen Verlusten möglich ist. In Substanz ist das Produkt längere Zeit haltbar.

Der Bildungsmechanismus von 34 erscheint leicht verständlich: die Deprotonierung des Kations von 26 ergibt zunächst das λ^5 -Phosphorin 33. Ueberschüssiges Kation addiert sich an die Doppelbindung von 33, wobei ein neues Kation entsteht. Dessen Deprotonierung führt zum beobachteten Reaktionsprodukt 34.



Das Kation von 26 reagiert also auf zweierlei Weise;
 1. Eliminierung eines Protons, es entsteht das Olefin 33,
 2. elektrophile Addition an die elektronenreiche Doppelbindung in 33.
 Es erheben sich damit zwei Fragen:
 1. warum unterbleibt die elektrophile Addition des Kations von 26 einmal, wenn sie in einem anderen Fall trotz scheinbar gleicher Reaktionsbedingungen stattfindet;

2. warum erfolgt keine weitere Reaktion des intermediär entstandenen "dimeren" Kation zu höheren Polymerisationsprodukten?

Die zweite Frage läßt sich relativ gut beantworten. Die wichtigste Ursache mag darin liegen, daß das im Ueberschuß vorhandene N.N-Diisopropyl-äthylamin einen starken Polymerisationsinhibitor darstellt. Zum anderen ist das gewählte Lösungsmittel (Acetonitril) für kationische Polymerisationen schlecht geeignet, da es das ionische Zentrum durch Solvatation zu deaktivieren vermag. Es wäre sicherlich sehr interessant, das λ^5 -Phosphorin 33 auf seine Polymerisationsbereitschaft hin zu prüfen, jedoch scheiterten derartige Untersuchungen bisher an der schwierigen Zugänglichkeit des Ausgangsproduktes 33.

Schwieriger erscheint die Beantwortung der Frage 1. Das Verhältnis Addition/Elimination für das Kation von 26 sollte durch erhöhte Temperatur zugunsten der Eliminierung geändert werden, so daß bei höherer Temperatur das λ^5 -Phosphorin 33 erhalten werden sollte. Ein entsprechender Versuch bei -35°C und $+50^\circ \text{C}$ ergab jedoch keine Änderung des Produktverhältnisses. In nahezu gleichen Ausbeuten (54 % und 56 %) wurde nur das "dimere" Produkt 34 erhalten (die Darstellung von 33 gelang ebenfalls bei -35°C). Weitere Versuche sind notwendig, um die Frage nach dem Produktverhältnis 33/34 bei der Einwirkung starker Basen auf das Kation von 26 beantworten zu können.

Setzt man dagegen statt des Salzes 26 das 1.1-Dimethoxy-2.6-di-tert-butyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-dimethyl-carbeniumsalz 27 in gleicher Weise mit N.N-Diisopropyl-äthylamin als Base um, so erhält man ausschließlich

das zu 34 analoge λ^5 -Phosphorin 35, das in feinen farblosen Nadeln kristallisiert. Die Struktur dieser Verbindung wird ebenfalls durch die spektroskopischen Daten eindeutig belegt.

5.1.2.1 Massenspektren

Die Summenformel der λ^5 -Phosphorine 34 und 35 wird durch den Molekülionenpeak bei $m/e = 700$ und $m/e = 620$ bestätigt. Das für derartige λ^5 -Phosphorine typische Zerfallsschema, das mit der Abspaltung von Methyl- (M-15) und Methoxygruppen (M-31) beginnt ^{7,11} läßt sich, allerdings mit geringer Intensität, in beiden Verbindungen verfolgen. Als Schlüsselbruchstücke entstehen aus 34 und 35 durch Alkylspaltung die λ^5 -Phosphorinyl-(4)-dimethyl-carbeniumionen von 26 bzw. 27 ($m/e = 351$, $m/e = 311$). Ebenfalls charakteristisch sind Bruchstücke bei $m/e = 350$ und $m/e = 310$. Sie werden zum einen vom doppelt geladenen Molekülionenpeak verursacht, zum anderen von Fragmenten, die durch eine Mc Lafferty Umlagerung entstehen.

Das Spektrum von 34 ist in Abb. 17 wiedergegeben.

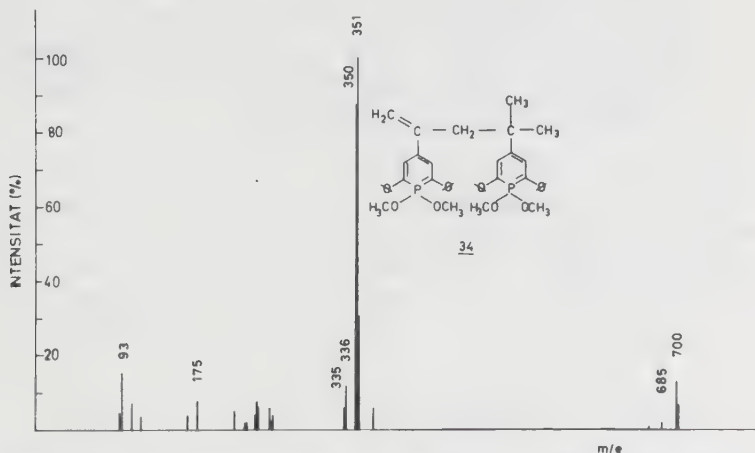


Abb. 17: Massenspektrum des 2,4-Bis 1,1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4) -4-methyl-penten-(1) 34

5.1.2.2 ^1H -NMR-Spektren

Erwartungsgemäß zeigen die sich nur in den Substituenten in 2- und 6-Stellung des λ^5 -Phosphorinringes unterscheidenden Verbindungen 34 und 35 sehr ähnliche ^1H -NMR-Spektren. Beide Spektren zeigen lediglich Unterschiede in den Protonensignalen dieser Substituenten. Wegen der guten Uebersichtlichkeit sei als Beispiel das Spektrum von 35 in Abb. 18 angeführt (C_6D_6). Beide λ^5 -Phosphorinringe in 35 weisen unterschiedliche Resonanzsignale für die Methoxyprotonen ($\delta = 3.04$ ppm und $\delta = 3.09$ ppm), die meta-Protonen $\text{H}_{3,5}$ ($\delta = 7.68$ ppm und $\delta = 7.75$ ppm) und die tert-Butylprotonen ($\delta = 1.40$ ppm und $\delta = 1.46$ ppm) auf. Die Kopplungskonstanten $J_{\text{P-H}}$ entsprechen den erwarteten Werten ($J_{\text{P-OCH}_3} = 14,0$ Hz und $J_{\text{P-H}_{3,5}} = 38,0$ bzw. $38,5$ Hz). Eine Zuordnung dieser drei Signale zu den beiden Ringen ist wegen der geringen Differenz der chemischen Verschiebung nicht möglich. Die Protonen der Methylengruppe absorbieren bei 2.90 ppm. Die diastereotopen olefinischen Protonen ($\text{H}_E : \delta = 5.08$ ppm; $\text{H}_Z : \delta = 4.53$ ppm) besitzen eine ähnliche chemische Verschiebung wie die im λ^5 -Phosphorin 33. Die geminale Kopplung ist hier jedoch gut aufgelöst ($J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz). Das ^1H -NMR-Spektrum stimmt damit in allen Einzelheiten mit der für 35 angenommenen Struktur überein.

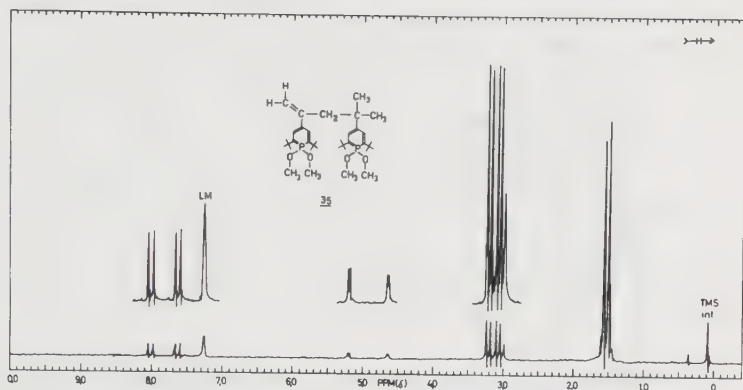


Abb. 18: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum des 2,4-Bis 1,1-dimethoxy-2,6-di-tert-butyl- λ^5 -phosphorinyl-(4) -4-methyl-penten-(1) **35** in C_6D_6 .

5.1.2.3 IR- und UV-Spektren

Die IR-Spektren von **34** und **35** geben keine detaillierte Auskunft über die Struktur der Verbindungen, wie dies bei **32** möglich war. Sie stehen aber mit den diskutierten Strukturen auch nicht im Widerspruch.

Die in Methanol aufgenommenen UV-Spektren der Verbindungen **34** und **35** zeigen längstwellige Absorptionen bei 407 (**34**) und 356 nm (**35**) und stimmen darin mit vergleichbaren Dialkoxy- λ^5 -phosphorinen überein. Die Extinktionen in **34** und **35** sind erwartungsgemäß gegenüber den monomeren λ^5 -Phosphorinen auf das Doppelte angewachsen.

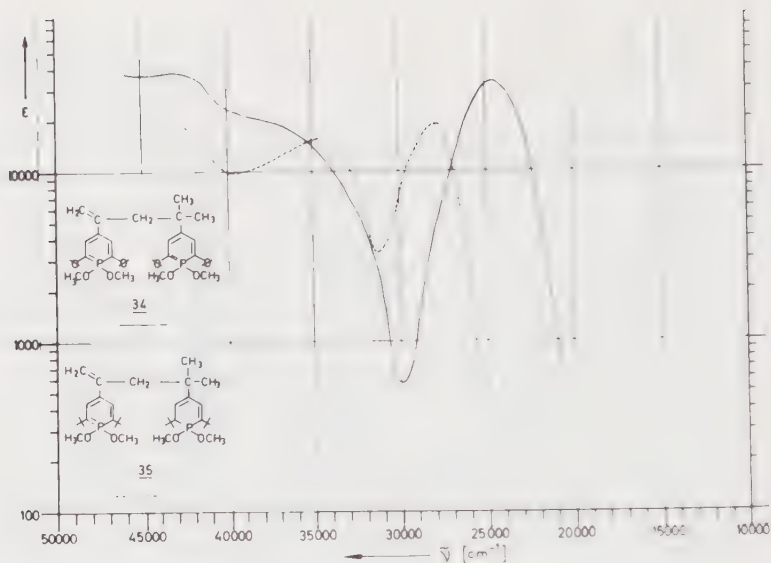


Abb. 19: UV-Spektren der λ^5 -Phosphorine 34 und 35 in Methanol

5.1.3 Umsetzung von 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-carbeniumsalz 20 mit Basen

Die glatte Reaktion des Kations von 23 zum in 4-Stellung olefinisch substituierten λ^5 -Phosphorin 32 läßt erwarten, daß in völliger Analogie aus 20 das 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-äthenyl- λ^5 -phosphorin entsteht. Diese Erwartung wurde überraschenderweise nicht bestätigt. Versetzt man im Ueberschuß vorgelegtes N.N-Diisopropyl-äthylamin mit einer Lösung von 20 in Acetonitril, so tritt sofort eine grüne Fluoreszenz auf, die die Bildung eines 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorins anzeigt. Es handelt sich dabei jedoch nicht um eine einheitliche Substanz, sondern um ein Reaktionsgemisch mindestens fünf verschiedener Produkte. Nach dünnschichtchromatographischer Analyse des

Gemisches ist es wahrscheinlich, daß auch das erwartete 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-äthenyl- λ^5 -phosphorin in Spuren entstanden ist (es liegt im Gemisch eine Substanz vor, die den gleichen Rf-Wert und die gleiche Fluoreszenz wie das 4-n-Propenyl- λ^5 -phosphorin 32 besitzt); eine Isolierung gelang wegen der geringen Ausbeute aber nicht. In mäßigen Ausbeuten lassen sich als Hauptprodukte die in Lösung grün fluoreszierenden λ^5 -Phosphorinderivate 36 (25 %) und 37 (10 %) isolieren. Die Struktur dieser beiden Verbindungen konnte bisher nicht ermittelt werden, lediglich Teilinformationen zur Struktur ließen sich gewinnen.

So steht es zweifelsfrei fest, daß in beiden Molekülen je ein 1-Oxo-1-methoxy-2.6-diphenyl-phosphacyclohexadien-(2.5)-ring mit zwei nichtäquivalenten 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinen jeweils in der 4-Stellung der einzelnen Ringe verknüpft ist. Dies geht aus den ^{31}P -NMR- sowie den ^1H -NMR-Spektren hervor. Das in Abb. 20 dargestellte ^{31}P -NMR-Spektrum von 37 zeigt Resonanzsignale bei -64.3 ppm, -64.1 ppm und -20.1 ppm. Die chemische Verschiebung dieser Signale läßt sich unschwer den beiden λ^5 -Phosphorinringen und dem Phosphacyclohexadiensystem zuordnen und steht mit den bei 39 (siehe S. 48) gefundenen Werten der chemischen Verschiebung in guter Uebereinstimmung.

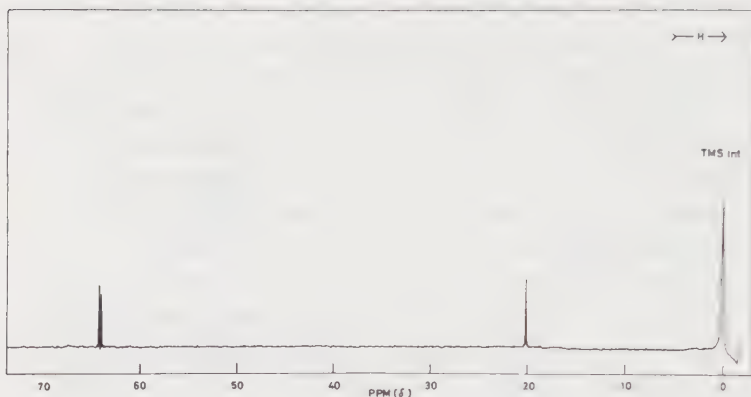


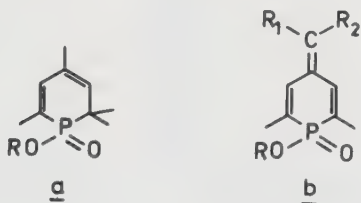
Abb. 20: ^{31}P -NMR-Spektrum des λ^5 -Phosphorins 37
in C_6D_6

Eine große Ähnlichkeit weisen die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen 36 und 37 auf (ebenso die IR- und UV-Spektren).

In beiden Fällen erscheinen drei Methoxyprotonensignale bei 2.8 - 3.6 ppm im Verhältnis 2:2:1. Dieser Befund unterstreicht das Vorliegen der drei verschiedenen Phosphor-Heterocyklen. Die Zuordnung dieser Signale ist durch den Einsatz des an den Methoxygruppen deuterierten Salzes 22 bewiesen. In den ^1H -NMR-Spektren der so deuterierten Derivate von 36 und 37 entfallen nun die oben angesprochenen Signale zwischen 2.8 und 3.6 ppm.

Eine weitere Information gewinnt man aus den verschiedenen Signalen der Protonen $\text{H}_{3,5}$. In beiden Spektren lassen sich die meta-Protonen $\text{H}_{3,5}$ der nichtäquivalenten

λ^5 -Phosphorinringe als charakteristisches Dublett zwischen 7.0 und 8.0 ppm erkennen. Die olefinischen Protonen im 1-Oxo-1-methoxy- λ^5 -phosphacyclohexadien absorbieren im allgemeinen bei 6.0 - 7.0 ppm und sind ebenfalls vom Phosphor zum Dublett aufgespalten ^{9,11}). In den Spektren von 36 und 37 findet man allerdings in diesem Bereich nicht dieses einfache Dublett, sondern ein Resonanzsignal, in dem jede Hälfte dieses Dubletts eine weitere Aufspaltung erkennen läßt. Ein solches Resonanzsignal kann nur durch die Teilstrukturen a) und b) erklärt werden,



von denen die Struktur b) als die wahrscheinlichere anzunehmen ist.

Außer den eben genannten sind in den Spektren beider Verbindungen keine weiteren olefinischen Protonen zu finden.

Ein unübersichtliches Bild liefern die Resonanzsignale der gesättigten Alkylprotonen. Sie geben keine Auskunft über die Art der Verknüpfung der einzelnen Phosphorheterocyklen. Nach dem Integral handelt es sich dabei um jeweils 9-11 Protonen. Auch die Verwendung paramagnetischer Verschiebungsreagenzien ($\text{Eu}(\text{DPM})_3$) führte zu

keiner Vereinfachung des Spektrums in diesem Bereich.

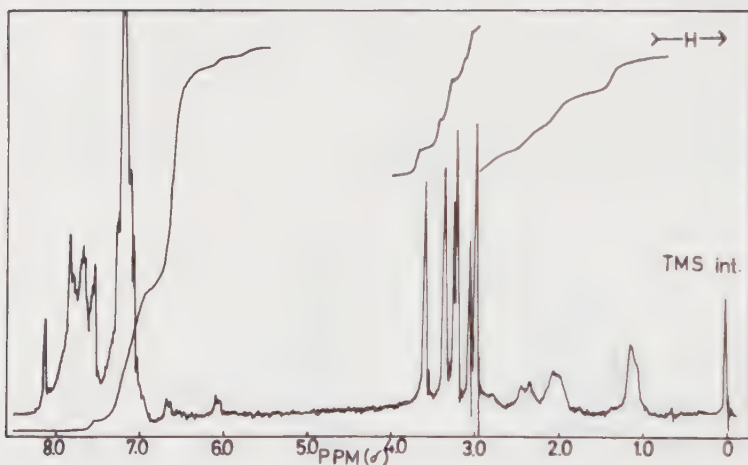


Abb. 21: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 36 in C_6D_6

Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol erbrachte für 36 einen Wert von 1040, für 37 1052. Diese Messungen entsprechen damit den aus den ^1H -NMR-Spektren gezogenen Schlußfolgerungen. Die massenspektroskopische Untersuchung ergab für keine der beiden Verbindungen einen Molekülionenpeak. Auch aus den Bruchstücken ließ sich weder auf das genaue Molekulargewicht noch auf die Struktur schließen.

Beide Substanzen enthalten nach der Verbrennungsanalyse keinen Stickstoff. Die erhaltenen Kohlenstoffwerte differieren außerhalb der Fehlergrenze, was seine Ursache in der schweren Verbrennbarkeit haben wird.

Die UV-Spektren bestätigen auf Grund der Lage der längstwelligen Absorptionsbande sowie der Extinktionskoeffizienten (berechnet mit Hilfe der osmometrisch ermittelten Molekulargewichte) noch einmal das Vorhandensein zweier λ^5 -Phosphorinringe im Molekül:

36: $\lambda_{\max} = 404 \text{ nm}$, $\epsilon = 40100$, 37: $\lambda_{\max} = 405 \text{ nm}$,
 $\epsilon = 39500$.

Aus den IR-Spektren konnte kein weiterer Beitrag zur Strukturaufklärung gewonnen werden.

Da die Struktur der Verbindungen 36 und 37 bisher nicht aufgeklärt werden konnte, lassen sich erst recht über ihre Entstehungsweise nur Vermutungen anstellen. Ich nehme an, daß beide Verbindungen, die möglicherweise Strukturisomere sind, Folgeprodukte des zunächst entstandenen 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-äthenyl- λ^5 -phosphorins sind.

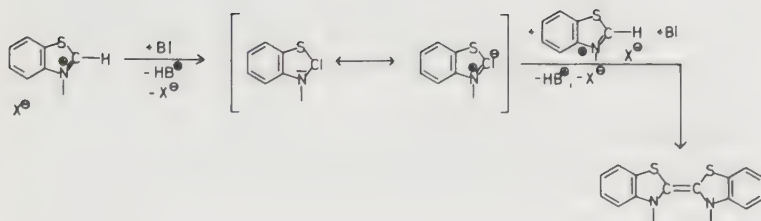
In der Reihe der Benzthiazoliumsalze wurde bei Deprotonierungsversuchen ein ähnliches Ergebnis gefunden ²⁸⁾. Bei der Behandlung des 2-Aethyl-3-methylbenzthiazoliumkations (das hier dem Kation von 23 vergleichbar ist) mit Basen wurde das 2-Aethyliden-3-methylbenzthiazol erhalten. Das vergleichbare Olefin ließ sich dagegen vom 2.3-Dimethylbenzthiazoliumsalz (das dem λ^5 -Phosphorinyl-carbeniumsalz 20 entspricht) nicht gewinnen. Hier wurde ein dimeres Reaktionsprodukt des zunächst entstandenen 2-Methyliden-3-methylbenzthiazols isoliert.

Die Verbindungen 36 und 37 könnten in ähnlicher Weise wie die bereits erwähnten "dimeren" λ^5 -Phosphorine 34 und 35 gebildet werden. Der Abbruch der Reaktion erfolgt hier jedoch nicht durch Deprotonierung, sondern durch Abspaltung eines Methylkations vom Sauerstoff. Eine endgültige Strukturaufklärung für 36 und 37 sollte durch ^{13}C -NMR-Untersuchungen möglich sein. Ebenfalls eine partielle Deuterierung der Alkylgruppe im Kation von 20 könnte wegen der Vereinfachung des ^1H -NMR-Spektrums zum Erfolg führen.

5.2. Deprotonierung von 1,1-Dialkoxy- λ^5 -phosphoranyl-(4)-carbeniumionen in α -Stellung?

5.2.1 Elektronenreiche Olefine, nucleophile Carbene

Carbene sind auf mehreren Wegen zugänglich. Eine Möglichkeit besteht u.a. darin, Carbeniumionen zu deprotonieren, die am Carbenium C-Atom Wasserstoff tragen. Ueber dieses Spezialgebiet der Carbenchemie, das erst in den letzten 10 Jahren erschlossen wurde, existiert bereits eine umfangreiche Literatur ¹³⁾. Besonders cyclische Oniumsalze wie Benzthiazolium- ^{13a)}, Benzoxazolium- ^{13b)}, Dioxolanium- ^{13c)} und Imidazoliumsalze ^{13d)} zeigen dieses Reaktionsverhalten. Aber auch offenkettige Salze wie Dimethoxy- und Dithiomethoxy-carbenium-tetrafluoroborate liefern Carbene ^{13c)}, wenn man sie mit geeigneten Basen umsetzt. Die auf diesem Wege erhältlichen Carbene reagieren im allgemeinen sofort unter nucleophilem Angriff auf das Oniumsalz weiter und es lassen sich nach einer nochmaligen Deprotonierung die "Dimeren" dieser Carbene isolieren. Als Beispiel seien die Verhältnisse am Benzthiazoliumsalz illustriert:



Die intermediär entstehenden Carbene enthalten stets Donorsubstituenten und weisen ausgeprägtes nucleophiles Verhalten auf. Sie werden unter dem Begriff "nucleophile Carbene" zusammengefaßt. Die dimeren Produkte gehören zur Klasse der "elektronenreichen Olefine".

Sind auch λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbeniumionen in der Lage, unter Verlust eines Protons vom Carbenium-C-Atom in ein nucleophiles Carben überzugehen? Der Elektronendonatorsubstituent λ^5 -Phosphorin könnte dieses Carben in der in Abb. 22 angegebenen Weise stabilisieren. Diese Reaktion sollte nach den Erfahrungen des vorigen Kapitels allerdings nur bei den Kationen möglich sein, bei denen eine Deprotonierung zum 4-Alkenyl- λ^5 -Phosphorin ausgeschlossen ist. Die Salze 17, 25 und 28 stellen also die geeigneten Testsubstanzen dar.

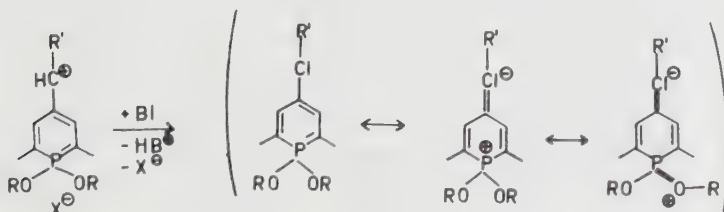


Abb. 22: Stabilisierungsmöglichkeit eines λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbans

39 kristallisiert aus Methanol oder Aethanol in langen gelbgrünen Nadeln. Es ist schwach hygroskopisch und zeigt die üblichen Lösungseigenschaften eines derartigen λ^5 -Phosphorins. Die Substanz verbrennt sehr schwer, so daß bei der Verbrennungsanalyse zu geringe Kohlenstoffwerte gefunden werden.

Setzt man 39 mit Trifluoressigsäure und anschließend mit NaBH_4 um, so entsteht 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-methyl- λ^5 -phosphorin. Die UV-spektroskopische Verfolgung der Reaktion ergibt für die Zersetzungsgeschwindigkeit von 39 eine Halbwertszeit von ca. 30 min. Hiernach entstehen aus 1 Mol 39 1.7 Mol 4-Methyl- λ^5 -phosphorin. Dieser Wert spricht eher dafür, daß beide λ^5 -Phosphorinringe in 39 zum 4-Methyl- λ^5 -phosphorin abgebaut werden.

5.2.2.1 Röntgenstrukturanalyse von 39 ^{x)}

Die Kristallstrukturanalyse von 39 wurde mit einem MULTAN-Computerprogramm ²⁹⁾ zur automatischen Lösung von Kristallstrukturen durchgeführt. Die Verfeinerung der Struktur führte zu einem R-Index von 8.79 % für 3503 Reflexe. In Abb. 23 ist das Molekülmodell von 39 wiedergegeben.

^{x)} Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. Debaerdemaeker, Marburg/Lahn, durchgeführt.

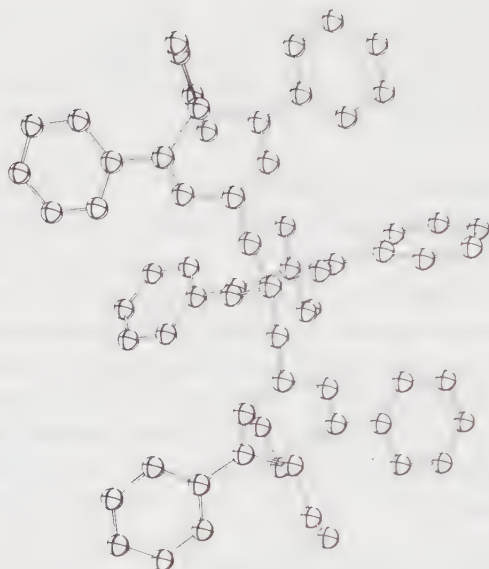
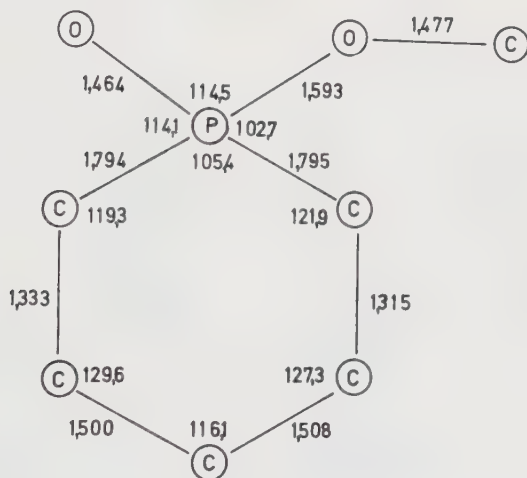


Abb. 23: Molekülmodell von 39

In 39 sind also zwei λ^5 -Phosphorinringe und ein 1-Oxo-1-methoxy-phosphacyclohexadien-(2.5) über zwei Methylenbrücken miteinander verknüpft. Die Bindungsparameter in den λ^5 -Phosphorinen stimmen dabei mit früheren Untersuchungen ³⁰⁾ gut überein. Die Ringe besitzen Planarität und weisen ausgeglichene P-C- sowie C-C-Abstände auf.

Die Kristallstrukturanalyse eines 1-Oxo-1-methoxy-phosphacyclohexadien-(2.5)-derivates ist meines Wissens noch nicht durchgeführt worden. In der folgenden Abb. sind die Daten dieses Heterocyclus in 39 zusammengefaßt. Es überrascht, daß auch dieser Ring Planarität aufweist. Der exocyclische $\text{OP}(\text{OCH}_3)$ -Winkel wird im

Vergleich zum Winkel OPO im λ^5 -Phosphorin um 21° auf 114.5° aufgeweitet. Der cyclische CPC-Winkel zeigt dagegen mit 105.4° kaum Abweichung vom entsprechenden Winkel im λ^5 -Phosphorin. Die hier gemessene P-C-Bindungslänge von $1.795\text{\AA}$ entspricht genau der P-Csp² Bindungslänge im 9.10-Dihydro-9-hydroxy-9-phosphaphenanthren-9-oxid³¹⁾. Die C-C-Bindungslängen im Phosphorheterocyclus entsprechen denen normaler Olefine bzw. Aliphaten.



5.2.2.2 ^1H -NMR-Spektrum

Das ^1H -NMR-Spektrum von 39 wurde in d_6 -Benzol vermessen. Es ist in Abb. 24 wiedergegeben.

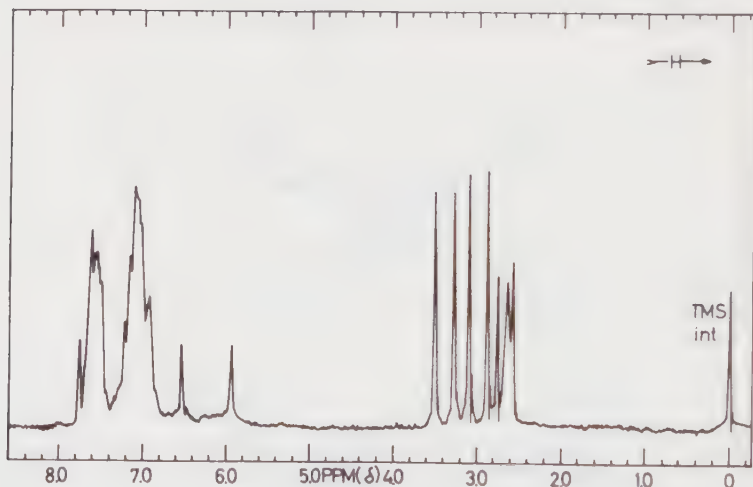


Abb. 24: 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 39 in C_6D_6

Das Spektrum enthält drei verschiedene Resonanzsignale für die Methoxyprotonen (3.00, 3.39, 2.68 ppm) im Verhältnis 2:2:1, die durch den Phosphor jeweils zum Dublett aufgespalten sind (13.8, 13.8, 11.0 Hz). Die ersteren entstammen den entsprechenden Protonen der λ^5 -Phosphorinringe, die letzteren den des Phosphacyclohexadienrings. Die Nichtäquivalenz beider λ^5 -

Phosphorinringe drückt sich auch in der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der meta-Protonen $H_{3,5}$ dieser Ringe aus. Dem Spektrum des an den Phenylringen deuterierten Derivates von 39 sind für die chemische Verschiebung dieser Protonen die Werte $\delta = 7.37$ und $\delta = 7.51$ ppm zu entnehmen ($J_{P-H} = 36.0$ Hz). Die olefinischen Protonen im Phosphacyclohexadiensystem absorbieren hier bei 6.11 ppm ($J_{P-H} = 35.0$ Hz).

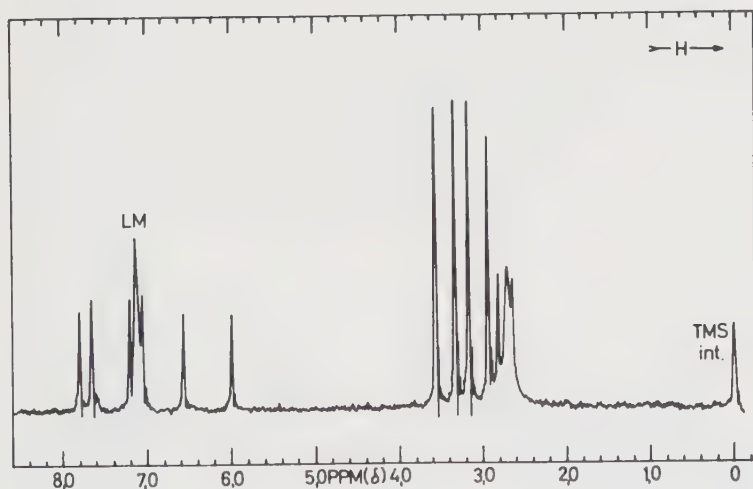


Abb. 25: 60 MHz 1H -NMR-Spektrum des an den Phenylringen deuterierten Derivates von 39 in C_6D_6 .

Als verbreitertes Signal erscheinen die chemisch nicht-äquivalenten Protonen der Methylenbrücken in 39 bei 2.65 ppm.

Das ^1H -NMR-Spektrum stimmt somit in allen Einzelheiten mit der für 39 gefundenen Struktur überein.

5.2.2.3 ^{31}P -NMR-Spektrum

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung 39 wurde in C_6D_6 mit 85% iger Phosphorsäure als äußerem Standard aufgenommen.

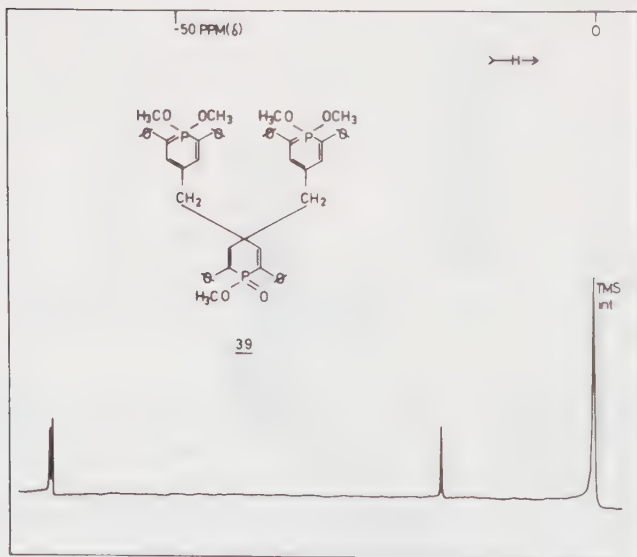


Abb. 26: ^{31}P -NMR-Spektrum von 39 in C_6D_6

Der Phosphor der λ^5 -Phosphorinringe besitzt eine chemische Verschiebung von $\delta = -64.0$ und -63.7 ppm. Das ^{31}P -Resonanzsignal des Phosphacyclohexadienringes erscheint bei -17.8 ppm.

5.2.2.4 UV- und IR-Spektren

Das in Methanol aufgenommene UV-Spektrum von 39 zeigt, eine längstwellige Absorption von 404 nm. Der Wert von $\epsilon = 34200$ entspricht dem Vorliegen zweier λ^5 -Phosphorinringe im Molekül.

Im IR-Spektrum erscheint die übliche verbreiterte Bande bei 1010 cm^{-1} , die der P-O-C-Valenzschwingung der 1.1-Dimethoxy- λ^5 -phosphorine zuzuschreiben ist ²⁷⁾. Starke Absorptionen bei 1240 bzw. 1040 cm^{-1} sind der P=O bzw. P-O-C-Valenzschwingung im Phosphacyclohexadienring zuzuordnen. Die mittlere Bande bei 1640 cm^{-1} wird durch die symmetrische C=C-Streckschwingung im Phosphacyclohexadien verursacht.

In Abb. 27 ist das IR-Spektrum von 39 wiedergegeben.

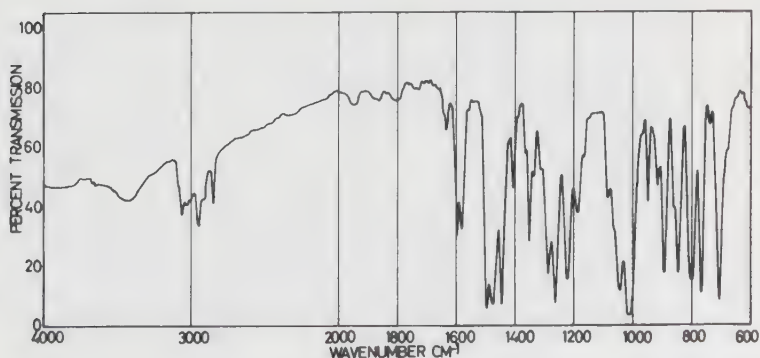
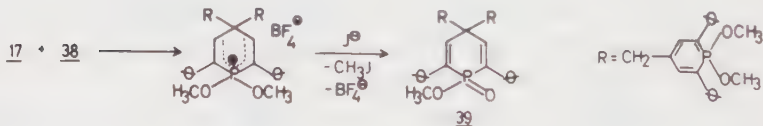


Abb. 27: IR-Spektrum von 39 in KBr

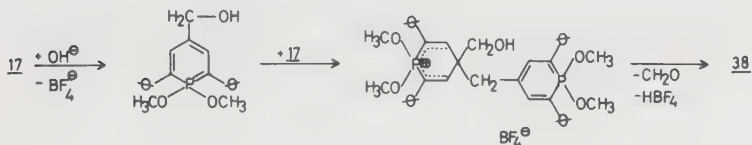
5.2.2.5 Diskussion des Bildungsmechanismus von 39

Die Einwirkung starker Basen wie N.N-Diisopropyl-äthylamin (N.N-Dicyclohexyl-äthylamin und Trimethylamin ³²) führen zum gleichen Ergebnis) liefert also nicht das Dimerisationsprodukt eines möglich erscheinenden λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbens, sondern die λ^5 -Phosphorine 38 und 39 in jeweils 30 % Ausbeute. Das Produkt 39 läßt sich auch nachweisen, wenn man das Kation 17 in heterogener Phase in Wasser und Benzol einige Tage bei Raumtemperatur rühren läßt ³³). Zur Klärung des Reaktionsverlaufes läßt sich durch unabhängige Synthese zeigen, daß 39 durch Reaktion von 17 mit 38 entsteht.



Gibt man das in Acetonitril gelöste Kation von 17 zu einer Lösung des Bis-[1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)]-methan 38, so färbt sich die grün fluoreszierende Lösung rot. Anschließende Zugabe von Natriumjodid liefert das λ^5 -Phosphorin 39 in guten Ausbeuten (71 %). Als Zwischenprodukt ist die Bildung eines Phosphoniumsalzes anzunehmen, dessen Entalkylierung durch Jodidionen 39 entstehen läßt. Mit großer Sicherheit entsteht demnach bei der Reaktion des Salzes 17 mit Amin das Produkt 39 erst in

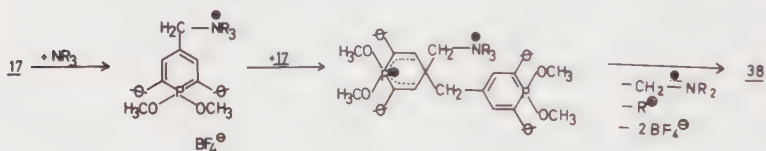
einer Folgereaktion aus 17 und zunächst entstandenem 38. Als Acceptor des Methylkations fungiert das im Ueberschuß vorliegende Amin. Es erhebt sich damit die Frage nach dem Entstehen von 38. Diese Verbindung wurde erstmals bei Versuchen zur Darstellung des λ^5 -Phosphorinyl-(4)-methanols 40 isoliert ²³⁾. Der Reaktionsmechanismus wurde in der Weise gedeutet, daß sich aus 17 unter Einwirkung von Hydroxylionen zunächst tatsächlich der Alkohol 40 bildet. Er unterliegt jedoch sofort einem elektrophilen Angriff des Kations von 17 und unter Abspaltung von Formaldehyd und eines Protons wird die Verbindung 38 gebildet.



Insgesamt gesehen findet eine elektrophile aromatische Substitution des Alkohols 40 durch das Kation von 17 statt, wobei anstelle des üblichen Protons ein Formaldehyd-Kation die Funktion der austretenden Gruppe übernimmt. Ueber weitere elektrophile Substitutionen in 4-Stellung des λ^5 -Phosphorins wurde kürzlich berichtet ³⁴⁾.

Ich nehme an, daß die Bildung von 38 durch Einwirkung des N.N-Diisopropyl-äthylamins auf 17 prinzipiell nach dem gleichen Mechanismus verläuft. Trotz der bedeutenden sterischen Anforderung addiert sich das Amin im

ersten Schritt der Reaktion an das Carbenium-C-Atom C-4' von 17. Dieses Additionsprodukt wird nun von überschüssigem 17 in 4-Stellung des λ^5 -Phosphorin- ringes nach dem Mechanismus einer elektrophilen aro- matischen Substitution angegriffen. Abspaltung eines Methylen-immoniumions und eines Alkylkations (das von überschüssigem Amin abgefangen wird) führt zum beobachteten Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 - phosphorinyl-(4)]-methan 38.



Die Triebkraft der Reaktion ist in der überraschen- leichten elektrophilen aromatischen Substituierbar- keit derartiger λ^5 -Phosphorine zu suchen ^{34, 35}). Die austretende Gruppe (Methylen-immoniumkation + Alkylkation) ist sicherlich keine gebräuchliche Ab- gangsgruppe derartiger Substitutionsreaktionen, je- doch wurde gezeigt, daß in der Reihe der λ^5 -Phos- phorine durchaus ungewöhnliche Substitutionsreaktionen zu finden sind ³⁴).

In gleicher Weise wie 17 wurde Bis-[1.1-dimethoxy-2.6- diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)]-carbenium-tetrafluoro- borat 28 mit Basen umgesetzt. Das Kation von 28 sollte sich aus sterischen Gründen (nucleophiler Angriff des Amins am Carbenium-C-Atom wird erschwert) eher als das

von 17 zum Carben deprotonieren lassen. Zudem läßt die erweiterte Mesomeriemöglichkeit eine größere Stabilität dieses Carbens erwarten. Trotz allem, auch in diesem Fall wurden keine Anzeichen für das intermediäre Auftreten eines λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbens gefunden. Als Hauptprodukt der Reaktion wurde das bereits bekannte 1-Oxo-1-methoxy-4-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)]-methylen-2.6-diphenyl-phosphacyclohexadien-(2.5) ²³⁾ (41 %) isoliert, das aus 28 durch Abspaltung eines Methylkations entstanden ist.

Die Reaktionsprodukte des 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-phenyl-carbeniumions 25 mit N.N-Diisopropyl-äthylamin wurden nicht näher untersucht. Es handelt sich dabei um Produkte, in denen kein intaktes λ^5 -Phosphorin mehr vorliegt. An grün fluoreszierenden Verbindungen wurden lediglich in Spuren ($< 5\%$) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-benzyl- λ^5 -phosphorin 16 und Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)]-phenyl-methan (Identifizierung auf Grund des Massen- und ^1H -NMR-Spektrums) gefunden.

5.3. Zusammenfassung

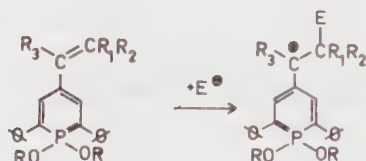
Aus den durchgeführten Untersuchungen der Einwirkung starker Basen auf λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbeniumionen lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Eine Deprotonierung zu einem λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carben läßt sich unter den gewählten Bedingungen nicht beobachten.
2. Geeignet substituierte λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbeniumionen werden dagegen durch starke Basen im Sinne einer normalen β -Eliminierung zu den in 4-Stellung olefinisch substituierten λ^5 -Phosphorinen deprotoniert. Diese Olefine sind nicht in allen Fällen unter den gewählten Bedingungen isolierbar, sie können Folgereaktionen eingehen.

3. Starke Basen wie N.N-Diisopropyl-äthylamin reagieren mit λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbeniumsalzen, die die Voraussetzungen für das unter 2. gesagte nicht besitzen, nicht als Base, sondern als Nucleophile.

6. Umsetzung von 1.1-Dimethoxy-4-n-propenyl- λ^5 -phosphorin 32 mit Elektrophilen

Wegen der stark elektronendonatorischen Eigenschaften des 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorin-Systems auf einen Substituenten am C-4 sollten die von mir erhaltenen λ^5 -phosphorinyl-substituierten Alkene leicht von Elektrophilen an der Doppelbindung angegriffen werden. Dabei sollten wiederum die stabilen Kationen der 1.1-heterosubstituierten λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbeniumsalze entstehen.



Tatsächlich führt der Einsatz verschiedener Elektrophile zum Erfolg. Allerdings wurden die Salze dieser Kationen nicht isoliert, sondern stets mit Natriumboranat in ein ungeladenes λ^5 -Phosphorin überführt. Diese Kationen lassen sich aber auch, wie Testversuche zeigten, mit Cyanidionen in die entsprechenden Nitrile umwandeln und mit N.N-Diisopropyl-äthylamin deprotonieren.

Im folgenden Teil der Arbeit sind die Reaktionen von 32 mit Protonen, λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbeniumionen und Benzoldiazoniumsalzen als Elektrophil beschrieben.

6.1. Umsetzung mit Säure

Tropft man eine sehr verdünnte Lösung des Olefins 32 zu einer Lösung von Trifluoressigsäure, so entfärbt sich die grün fluoreszierende Lösung augenblicklich. Anschließende Zugabe von festem Natriumborarat führt wieder zu der für 1.1-Dialkoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorine typischen grünen Fluoreszenz. Als Hauptprodukt ist 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-n-propyl- λ^5 -phosphorin 12 entstanden. UV spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die Reaktion nach dem oben angegebenen Schema verläuft. Nach der Säurezugabe verschwindet sofort das Spektrum von 32 und es erscheint das bekannte Spektrum von 23. Die anschließende Zugabe von Natriumborarat läßt das Spektrum von 12 entstehen. Weiterhin ist den UV-Spektren zu entnehmen, daß der erste Schritt der Reaktion quantitativ (98 %), der zweite nahezu quantitativ (86 %) verläuft. Dünnschichtchromatographische Uebrprüfung beweist, daß tatsächlich 12 entstanden ist.

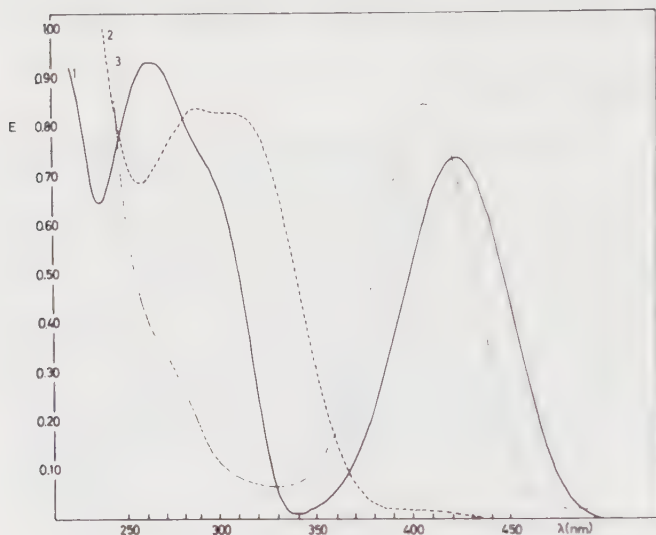
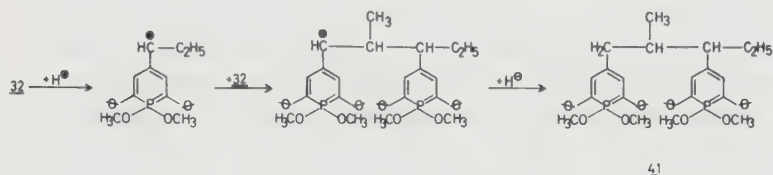


Abb. 28: UV-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von 32 mit Säuren

1. Spektrum von 32 in CH_3CN
2. nach Zugabe von CF_3COOH
3. nach Zugabe von NaBH_4

Bei Abwandlung der Versuchsbedingungen ließ sich die Bildung des λ^5 -Phosphorins 12 dagegen weitgehend unterdrücken. Gibt man eine verdünnte Säurelösung langsam zu einer mäßig konzentrierten Lösung von 32, so erhält man nach der Zugabe von Natriumborantat ein λ^5 -Phosphorin, dessen massenspektroskopische Untersuchung ein Molekulargewicht von 702 liefert. Weiterhin zeigt das ^1H -NMR-Spektrum, daß im Molekül zwei chemisch ver-

schiedene λ^5 -Phosphorinringe vorliegen. Man kann sich dieses Produkt auf dem bereits früher (S. 28) diskutierten Weg entstanden denken: Protonierung des Olefins 32 liefert zunächst das Kation von 23; dieses reagiert mit überschüssigem 32 zu einem neuen "dimeren" Kation, dessen Umsetzung mit Natriumborant das "dimere" λ^5 -Phosphorin 41 ergibt.



Im Massenspektrum von 41 erscheint der Molekülionenpeak ($m/e = 702$) mit einer Intensität von 35 %. Spaltung der Alkylkette liefert das Kation von 26, das den Basispeak bei $m/e = 351$ hervorruft. Daneben entsteht ebenfalls durch Alkylspaltung das Kation von 17, $m/e = 323$ (35 %). Weitere Fragmentierungsreaktionen erfolgen in nur untergeordnetem Maße (Intensitäten weiterer Peaks < 5 %). Die längstwellige Absorption im UV-Spektrum von 41 bei 409 nm bestätigt das Vorliegen eines 1,1-heterosubstituierten λ^5 -Phosphorins. Die auf das doppelte angewachsene Extinktion ($\epsilon = 34500$) ist wegen des Vorliegens zweier derartiger Heterocyclen im Molekül zu erwarten.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 41 läßt infolge der Komplexität im Bereich der gesättigten Alkylprotonen keinen Rückschluß auf Art der Verknüpfung beider λ^5 -Phosphorinringe zu. Die formulierte Struktur kann jedoch in Ana-

logie zu der Verbindung 42, deren Struktur bewiesen ist, als sicher gelten. Die aus dem Spektrum erhältliche Summe der Alkylprotonen stimmt mit der theoretisch berechneten Summe für 41 überein. Die unterschiedlichen λ^5 -Phosphorinringe im Molekül lassen sich durch das ^1H -NMR-Spektrum eindeutig belegen. Es erscheinen verschiedene Resonanzsignale für die meta-Protonen $\text{H}_{3,5}$ ($\delta = 7.70$ und 7.72 ppm; $J_{\text{P-H}} = 36.5$ Hz); Messungen bei unterschiedlicher Magnetstärke zeigen, daß es sich tatsächlich um verschiedene meta-Protonen handelt, und nicht etwa um eine durch Kopplung verursachte Aufspaltung der Signale. Die Methoxyprotonen beider Ringe weisen dieselbe chemische Verschiebung bei 3.10 ppm ($J_{\text{P-H}} = 14.0$ Hz) auf. In Abb. 29 ist das ^1H -NMR-Spektrum von 41 in C_6D_6 wiedergegeben.

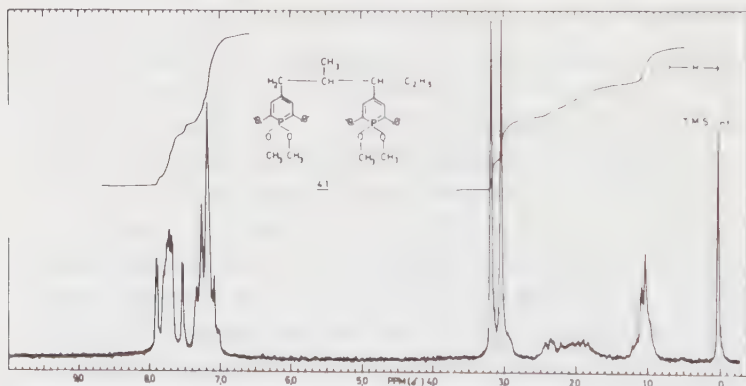
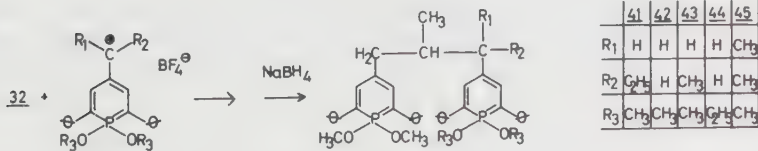


Abb. 29: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 41 in C_6D_6

6.2. Umsetzung mit λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbeniumionen

In Abschnitt 6.1. wurde postuliert, daß bei der Einwirkung von Protonen auf das 4-Propenyl- λ^5 -phosphorin 32 nach erfolgter Protonierung der olefinischen Doppelbindung das entstandene Kation von 23 mit noch vorhandenem Olefin 32 zu einem "dimeren" Kation reagiert. Demzufolge sollte 32 auch ohne diesen Umweg direkt mit λ^5 -Phosphorinyl-(4)-äthyl-carbeniumsalz 23 reagieren. Tatsächlich gelang es, 41 auch auf diesem direkten Wege darzustellen. Die Schmelzpunkte der auf den verschiedenen Wegen zugänglichen Proben von 41 zeigten zwar eine Differenz ($138/40^\circ \text{C}$ und $156/8^\circ \text{C}$), doch lassen sich hierfür Gründe finden. Im Molekül von 41 existieren zwei asymmetrische C-Atome, die Verbindung fällt also als Gemisch zweier Diastereomerenpaare an. Auf den unterschiedlichen Reaktionswegen müssen die Isomeren nicht im gleichen Verhältnis entstehen, so daß die Schmelzpunktdifferenz durch verschiedenen Gehalt beider Racemformen verursacht wird. IR- und ^1H -NMR-Spektren beider Proben sind identisch, so daß das Vorliegen von Strukturisomeren sehr unwahrscheinlich ist.

Analoge Reaktionen des Olefins 32 lassen sich auch mit anderen λ^5 -Phosphorinyl-(4)-alkyl-carbeniumionen durchführen. So habe ich aus 32 und den entsprechenden Kationen unter den gleichen Bedingungen die λ^5 -Phosphorine 42 - 45 dargestellt.



Neben diesen "dimeren" λ^5 -Phosphorinen, die sich im allgemeinen nach präparativer Dünnschichtchromatographie an Kieselgel in 50% iger Ausbeute gewinnen lassen, entstehen zwei weitere grün fluoreszierende

λ^5 -Phosphorine in meist weniger als 10 % Ausbeute.

Bei dem einen handelt es sich nach ^1H -NMR-Messungen um ein "trimeres" λ^5 -Phosphorin, das wahrscheinlich durch Addition des "dimeren" Kations an das Olefin 32 entstanden ist. Damit in Uebereinklang steht die Bildung der "monomeren" 4-Alkyl- λ^5 -phosphorine des eingesetzten Kations als drittem Reaktionsprodukt.

Die "dimeren" λ^5 -Phosphorine 41 - 45 sind gut kristallisierende gelbgrüne Substanzen, die stabil gegen Licht, Luft und Feuchtigkeit sind. Sie sind in Benzol, Aceton, Chloroform und Cyclohexan leicht, in Alkoholen und Petroläther weniger löslich. Die Lösungen dieser Verbindungen fluoreszieren in der für derartige λ^5 -Phosphorine üblichen Weise. Aus Methanol oder Aethanol lassen sie sich unzersetzt umkristallisieren.

Mit Ausnahme von 42 besitzen alle diese Verbindungen zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, und es existieren somit jeweils zwei Diastereomerenpaare.

6.2.1 UV-Spektren

Das UV-Spektrum von 41 ist als Beispiel dieser Verbindungen in Abb. 30. gezeigt.

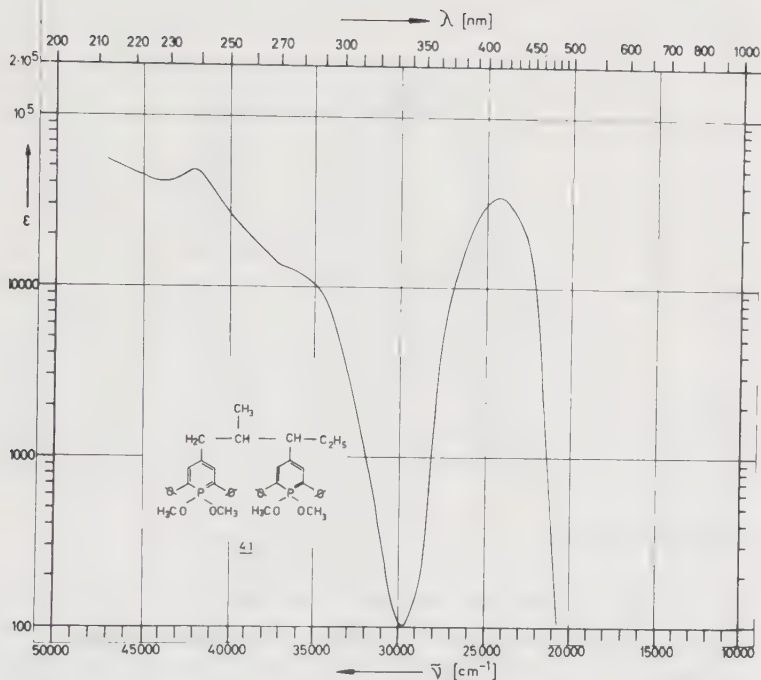


Abb. 30: UV-Spektrum des 1.3-Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)]-2-methylpentan 41 in Methanol

Hinsichtlich der Lage der längstwelligsten Absorptionsbande unterscheiden die Verbindungen 41 - 45 sich nicht von den monomeren 4-alkylsubstituierten λ^5 -Phosphorinen. Die molaren Extinktionskoeffizienten sind dagegen erwartungsgemäß auf etwa das Doppelte angewachsen.

Die einzelnen UV-Daten sind in Tabelle VIII zusammengefaßt.

	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	ϵ
<u>41</u>	409	34500
<u>42</u>	410	36100
<u>43</u>	409	38500
<u>44</u>	412	38700
<u>45</u>	408	34800
<u>12</u>	409	21300

Tabelle VIII: UV-Daten der λ^5 -Phosphorine 41 - 45 in Methanol

6.2.2 Massenspektren

Das Molekulargewicht der Verbindungen 41 - 45 wird durch den jeweiligen Molekülionenpeak bestätigt. Fragmentierung der Molekülionen erfolgt hauptsächlich in zweifacher Weise: 1. Bildung der stabilen λ^5 -Phosphorinyl-(4)-alkyl-carbeniumionen durch Alkylspaltung; 2. Mc Lafferty Umlagerung. Der weitere Zerfall dieser Bruchstücke verläuft nach dem für λ^5 -Phosphorine dieses Typs charakteristischen Mechanismus ^{7,11}). Das Massenspektrum von 42 sei als Beispiel angeführt.

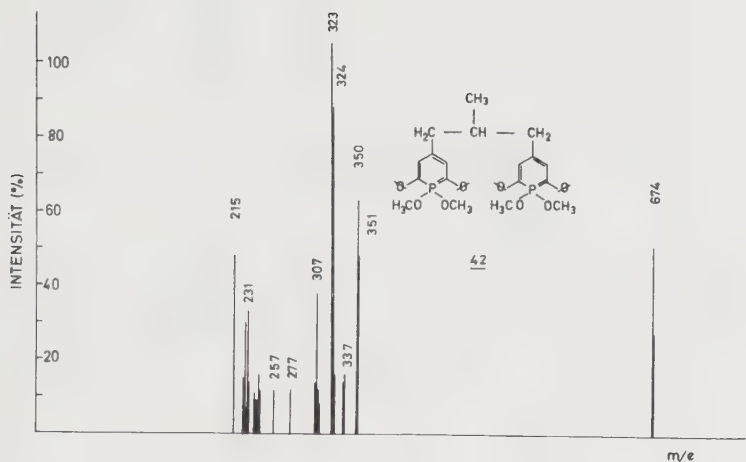


Abb. 31: Massenspektrum des 1.3-Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)]-2-methyl-propan 42

Der aus dem Spektrum ersichtliche Molekülionenpeak von $m/e = 674$ entspricht dem für 42 berechneten Molekulargewicht. Der doppelt geladene Molekülionenpeak bei $m/e = 337$ tritt ebenfalls auf (^{13}C -Sattelit bei $m/e = 337 + 1/2$). Alkylspaltung liefert aus dem Molekülion die Kationen von 17, $m/e = 323$ (Basispeak) und 23, $m/e = 351$, wobei man im letzteren Fall wegen der besonderen Stabilität dieses Ions eine H-Wanderung

voraussetzen darf. Das Kation von 17 zerfällt in der von W. Schäfer ¹¹⁾ geschilderten Weise: nach Abspaltung eines Methylradikals entsteht das Bruchstück $m/e = 308$. Dieses bildet unter Verlust einer Methoxygruppe das Fragment $m/e = 277$, aus dem durch Abspaltung eines PO-Restes $m/e = 230$ erscheint. Das analoge Zerfallsschema des Kations von 23 läßt sich nur bis zum Peak $m/e = 336$ verfolgen, der durch Verlust eines Methylradikals entsteht.

Außer der Alkylspaltung erleidet das Molekülion eine McLafferty Umlagerung, die zu den intensiven Fragmenten $m/e = 324$ und $m/e = 350$ führt.

Damit liefert das Massenspektrum einen deutlichen Hinweis für die Art der Verknüpfung der beiden λ^5 -Phosphorinringe, wie sie in der Struktur 42 zum Ausdruck kommt.

6.2.3 $^1\text{H-NMR-Spektren}$

Bereits in Abschnitt 6.1. (Seite 58) wurde das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von 41 vorgestellt und diskutiert. Es bestätigte wegen des Vorhandenseins zweier verschiedener meta-Protonendubletts das Vorhandensein von zwei verschiedenen λ^5 -Phosphorinringen im Molekül, erlaubte jedoch keine detaillierte Aussage über die Art der Verknüpfung dieser beiden Ringe. Diese Frage läßt sich auch nicht anhand der $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der übrigen Vertreter dieser Verbindungsklasse beantworten.

Sogar der einfachste Fall der Verknüpfung, wie er bei 42 vorliegt, führt zu einem Spektrum höherer Ordnung im Bereich der Alkylprotonen.

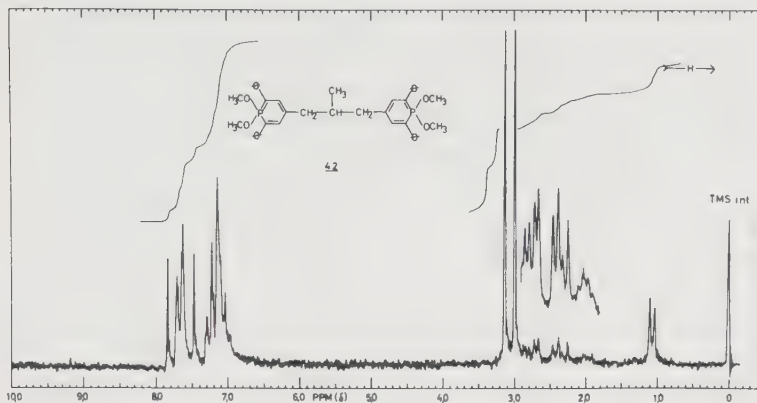


Abb. 32: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 42 in C_6D_6

Infolge der Diastereotopie der direkt an den λ^5 -Phosphorinring gebundenen $-\text{CH}_2$ -Protonen sind im Molekül (abgesehen von den Methoxyprotonen) vier magnetisch nichtäquivalente Alkylprotonen vorhanden. Da schon im λ^5 -Phosphorin 12 die Spin-Spin-Aufspaltungsregeln erster Ordnung nur bedingt anwendbar sind, ist es verständlich, daß sie für 42 noch weniger Gültigkeit besitzen.

Das Integral dieser Alkylprotonen stimmt mit der theoretischen Summe für Struktur 42 überein. Den 1.1-heterosubstituierten λ^5 -Phosphorinring belegen das

Dublett der Methoxyprotonen bei 3.07 ppm ($J_{P-H} = 14.0$ Hz) und das Dublett der meta-Protonen $H_{3,5}$ bei 7.64 ppm ($J_{P-H} = 36.5$ Hz).

Im Falle der chiralen "dimeren" λ^5 -Phosphorine 43 - 45 wird die Nichtäquivalenz der Phosphor-Heterocyclen wiederum durch unterschiedliche Resonanzsignale der meta-Protonen $H_{3,5}$ belegt. Dies sei in Abb. 33 am Beispiel des Spektrums von 44 demonstriert. Wegen der verschiedenen Heterosubstituenten am Phosphor beider

λ^5 -Phosphorine belegt das Spektrum von 44 gleichzeitig die Bildungsweise der "dimeren" Produkte aus Olefin 32 + λ^5 -Phosphorinyl-(4)-alkyl-carbeniumion. In 44 trägt der eine Phosphor-Heterocyclus zwei Methoxygruppen ($\delta = 3.06$ ppm; $J_{P-H} = 14.0$ Hz) am Phosphor, der andere zwei Äthoxygruppen ($\delta_{OCH_2} = 3.52$ ppm, $J_{P-H} = 9.0$ Hz; $\delta_{OCH_3} = 0.79$ ppm; $J_{H-H} = 7.0$ Hz). Das Verhältnis der Signalgruppen OCH_3/OCH_2H_5 beträgt 1:1. Die meta-Protonen erscheinen bei 7.60 und 7.63 ppm ($J_{P-H} = 36.0$ Hz).

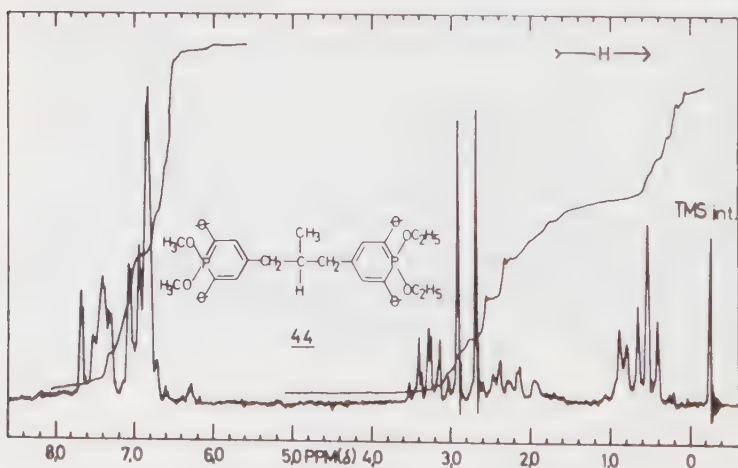


Abb. 33: 60 MHz 1H -NMR-Spektrum von 44 in C_6D_6

6.2.4 ^{13}C -NMR-Spektrum von 42

Nachdem die ^1H -NMR-Spektren keinen endgültigen Strukturbeweis für die Verbindungen 41 - 45 liefern konnten, bot sich die ^{13}C -NMR-Spektroskopie als geeignete Methode zur Lösung dieser Frage an. Das Massenspektrum von 42 als Repräsentant dieser Verbindungen gab bereits starke Hinweise für die postulierte Struktur, den letzten Beweis erbrachte jedoch das ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Verbindung (Abb. 34).

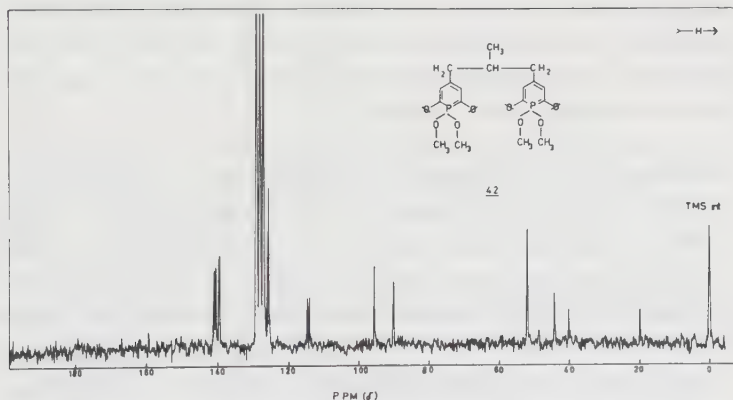


Abb. 34: Breitbandentkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von 42 in C_6D_6 (TMS als innerer Standard)

Eine vollständige Analyse des Spektrums ist wegen der Verwendung des dafür ungeeigneten Lösungsmittels und

wegen des Fehlens von Vergleichsdaten nicht möglich. Vergleiche des breitbandentkoppelten Spektrums mit dem off resonance Spektrum von 42 lassen jedoch einige Teilaussagen zu. Das Signal bei 51.6 ppm wird zweifelsfrei durch die ^{13}C -Kerne der Methoxygruppe verursacht. Eine P- ^{13}C -Kopplung über den Sauerstoff ist nicht zu beobachten. Die Signale bei 89.4 und 94.8 sowie 113.1 und 113.8 ppm stellen (durch den Kernspin des Phosphors verursachte) Dubletts der C-Atome C-2 ($J_{\text{P-C}} = 138 \text{ Hz}$) und C-4 ($J_{\text{P-C}} = 18 \text{ Hz}$) dar. Da diese Signale im off resonance Spektrum keine Veränderung erfahren, könnten sie theoretisch nur noch von den C-Atomen C-1 der Phenylringe herkommen; eine derartige starke Abschirmung von Phenyl-C-Atomen ist jedoch sehr unwahrscheinlich ³⁶⁾. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum des 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-methyl- λ^5 -phosphorins erscheinen die angeführten Signale bei der gleichen Resonanzfrequenz.

Sollte sich die getroffene Zuordnung als richtig erweisen ^{x)} (einen Beweis werden Messungen an 2.6-di-tert-Butylderivaten erbringen), so zeigen die C-Atome C-2 ($\delta = 92.1 \text{ ppm}$) und C-4 ($\delta = 113.4 \text{ ppm}$) eine für aromatische Verbindungen ungewöhnlich starke diamagnetische Verschiebung (normalerweise weisen Aromaten chemische Verschiebungen von 110 - 170 ppm auf ³⁶⁾). Die Richtung der Verschiebung korreliert mit den berechneten Elektronendichten derartiger λ^5 -Phosphorine ¹⁶⁾ (Seite 4/5).

Neben diesen Daten erbringt das ^{13}C -NMR-Spektrum von 42 den eindeutigen Strukturbeweis dieser Verbindung. Offen blieb bisher nur die Frage nach der

x) Nach Fertigstellung dieser Arbeit führte H.J. Jakobsen eine vollständige Analyse u.a. des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tri-tert-butyl- λ^5 -phosphorins durch. Diese Untersuchungen bestätigen die getroffenen Zuordnungen.

Art der Verknüpfung der beiden λ^5 -Phosphorinringe durch die analytisch festgestellte Butangruppierung. Das breitbandenkoppelte Spektrum zeigt für diese ^{13}C -Kerne drei verschiedene Signale, die lediglich mit der bisher formulierten Struktur in Uebereinklang zu bringen sind. Die Multiplizität der Spin-Spin-Aufspaltung im off resonance Spektrum erlaubt folgende Zuordnung:

$$\delta_{\text{CH}_3} = 19.5 \text{ ppm}, \quad \delta_{\text{CH}} = 39.6 \text{ ppm}, \quad \delta_{\text{CH}_2} = 43.7 \text{ ppm}.$$

6.3. Umsetzung mit Aryl-diazoniumsalzen

Beim Einsatz von Protonen und λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbeniumionen als elektrophilen Reaktionspartner wurde im 4-n-Propenyl- λ^5 -phosphorin 32 eine Addition an die olefinische Doppelbindung festgestellt. Die Reaktion gelang mit Aryl-diazoniumsalzen als Elektrophilen nicht. Versetzt man das in Acetonitril gelöste λ^5 -Phosphorin 32 mit einer Lösung des p-Methoxy-benzol-diazonium-tetrafluoroborats (CH_3CN), so verfärbt sich die Lösung tiefviolett. Anschließende Zugabe von Natriumboranat führt lediglich zu einer Aufhellung der Lösung nach orange, nicht jedoch wie in den oben genannten Fällen zu einer grünen Fluoreszenz. Nach dünnschichtchromatographischer Prüfung sind hierbei 6 bis 8 Produkte entstanden, von denen keines die grüne Fluoreszenz der 1.1-Dialkoxy-2.6-diphenyl-4-alkyl- λ^5 -phosphorine aufweist. Das Hauptprodukt der Reaktion lag bereits vor der Zugabe des Natriumborانات im Reaktionsgemisch vor. Lediglich dieses Hauptprodukt wurde isoliert und identifiziert. Auf Grund des ^1H -NMR-Spektrums (Abb. 35) handelt es sich um das bereits bekannte 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-(4-methoxy-benzolazo)- λ^5 -phosphorin 46 (Ausbeute 19 %).

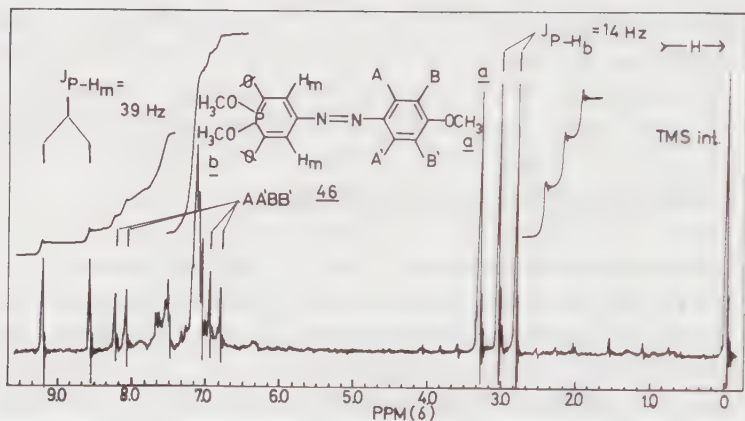


Abb. 35: 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum des λ^5 -Phosphorins 46 in C_6D_6

W. Schäfer erhielt diese Verbindung auf dem Wege einer elektrophilen aromatischen Substitution des Bis-[1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)]-methans 38 durch p-Methoxy-benzol-diazonium-tetrafluoroborat, wobei das Kation von 17 das Molekül als elektrofuge Gruppe verläßt ³⁴). Ob die Bildung von 46 aus Aryl-diazoniumsalz und 32 auf dem selben Wege verläuft, läßt sich auf Grund dieses Versuches nicht beantworten. Eine interessante Parallele des 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorins 32 zum p-Propenyl-dimethylanilin läßt sich jedoch feststellen. Reaktion des p-Propenyl-dimethylanilins mit p-Nitro-benzol-diazonium-tetrafluoroborat liefert u.a. 4'-Nitro-4-dimethyl-amino-azobenzol, wobei ebenfalls der Propenyl-Rest substituiert wurde. Ein befriedigender Reaktionsmechanismus konnte auch hier nicht angegeben werden ³⁷).

7. Zusammenfassung

1. In dieser Arbeit wurden einige bisher nicht beschriebene 4-alkylsubstituierte λ^3 -Phosphorine, sowie deren 1.1-Dialkoxy-Derivate synthetisiert.
2. Die Hydridionenabspaltung an 1.1-heterosubstituierten 4-Methyl- λ^5 -phosphorinen konnte auf λ^5 -Phosphorine mit beliebigen Alkylgruppen übertragen werden.

3. Bei der Umsetzung verschiedener 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorinyl-(4)-alkyl-carbeniumsalze mit starken Basen wurden je nach Art der Substituenten am Carbenium-C-Atom verschiedenartige Reaktionsprodukte erhalten.

Deprotonierung der λ^5 -Phosphorinyl-alkyl-carbeniumsalze 23 und 26 liefert bisher unbekannte in 4-Stellung olefinisch substituierte λ^5 -Phosphorine (32 und 33). Diese Olefine zeigen eine gewisse Neigung zur Bildung von Oligomeren (34 und 35).

Die Umsetzung des λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbeniumsalzes 17 mit starken Basen liefert neben Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)]-methan 38 das

λ^5 -Phosphorin 39. Der Bildungsmechanismus beider Verbindungen wurde diskutiert. Das Auftreten eines intermediären λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbans wird dabei nicht in Betracht gezogen.

Die Reaktion des λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbeniumsalzes 20 mit Basen liefert nicht das erwartete λ^5 -Phosphorinyl-äthylen, sondern zwei λ^5 -Phosphorine, die jeweils drei Phosphorheterocyclen im Molekül tragen. Die genaue Struktur dieser Verbindungen konnte nicht geklärt werden.

4. Die Reaktionsfähigkeit des 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-n-propenyl- λ^5 -phosphorins 32 mit Aryldiazoniumsalzen, Säuren und λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbeniumsalzen als Elektrophil wurde untersucht.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen

Schmelzpunkte wurden mit dem Heizmikroskop der Fa. C. Reichert, Wien, bestimmt. Sie wurden nicht korrigiert.

Verbrennungsanalysen wurden, wenn nicht anders vermerkt, von der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie, Marburg, durchgeführt.

Spektroskopische Untersuchungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

^1H -NMR: Varian S-60-T
Varian XL-100-15
 ^{31}P -NMR: Varian XL-100-15
 ^{13}C -NMR: Varian XL-100-15
IR: Perkin-Elmer 521
UV: Beckmann DK 2
MS: Atlas CH 4
Varian-MAT-711

Die chemischen Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm angegeben. Als Standard dienen TMS (^1H und ^{13}C) und 85 % H_3PO_4 (^{31}P).

Multiplizitäten der Spin-Spin-Aufspaltung sind mit folgenden Kürzeln wiedergegeben: (s) Singulett, (d) Dublett, (t) Triplett, (q) Quartett, (qui) Quintett, (sex) Sextett, (sep) Septett, (o) Oktett.

Die Massenspektren wurden, wenn nicht anders vermerkt, bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV vermessen.

Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden DC-Mikrokarten der Fa. Riedel de Haen verwendet: SiF , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}$.

Präparative Dünnschichtchromatographie erfolgte auf Glasplatten, die mit Kieselgel der Fa. Merck beschichtet sind.

Präparative Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel der Fa. Merck bei verschiedenen Aktivitätsstufen durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach folgenden Verfahren gereinigt bzw. getrocknet:

Acetonitril:	Käufliches Acetonitril wurde destilliert, über eine Säule mit Al_2O_3 (bas.) gegeben und unter N_2 aufbewahrt.
Benzol:	wurde nach Woelm Information 3 durch Filtration über eine Säule mit Al_2O_3 (bas.) getrocknet.
n-Butanol:	wurde mehrere Stunden über CaH_2 am Rückfluß gekocht und anschließend abdestilliert.
Dimethoxyäthan:	wurde durch Einpressen von Na-Draht getrocknet.
N,N-Diisopropyl- äthylamin:	wurde in N_2 -Atmosphäre über Na am Rückfluß gekocht, destilliert und über Na unter N_2 aufbewahrt.

1. d₅-Acetophenon 38)

In einem 250 ml Kolben mit Magnetührer, Tropftrichter, mit Druckausgleich und CaCl₂-Rohr werden unter Eiskühlung zu 40 g (0.3 Mol) AlCl₃ in 100 ml 1.2-Dichloräthan 20,7 g (0.263 Mol) frisch destilliertes Acetylchlorid gegeben. Bei Raumtemperatur werden 21 g (0.25 Mol) d₆-Benzol zugetropft. Die Reaktionslösung wird nach zweitägigem Stehen bei Raumtemperatur mit Eiswasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und mit H₂O, 2 % NaOH und wieder gründlich mit H₂O gewaschen. Nach dem Trocknen über K₂CO₃ wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird im Vakuum über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Man erhält 21.8 g (0.174 Mol) einer farblosen Flüssigkeit.

Ausbeute: 62 %

Kp₁₀: 79/80° C

n_D²⁴: 1.5299

2. 2.6-Diphenyl-pyrylium-perchlorat

Nach Mezheritski und Dorofeenko ³⁹⁾ werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Tropftrichter zu einer auf 60° C erwärmten Mischung von 19.7 g (0.164 Mol) Acetophenon und 61 g (0.41 Mol) Ortho-ameisensäure-triäthylester 11.8 g (0.082 Mol) 70 % HClO₄ getropft. Die Wärmezufuhr wird so geregelt, daß die Lösung siedet. Nach beendeter Zugabe wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Einmaliges Umkristallisieren aus Eisessig liefert 13.6 g (0.041 Mol) orangerotes Produkt.

Ausbeute: 50 %

Fp: 223/7° C (Lit 39): 222/3° C)

In gleicher Weise wurde (ausgehend von d₅-Acetophenon) 2.6-d₁₀-Diphenyl-pyrylium-perchlorat hergestellt.

3. 2.6-Di-tert-butyl-pyrylium-perchlorat

Analog zu Acetophenon reagiert 3.3-Dimethyl-butanon-(2) mit Ortho-ameisensäureester und HClO_4 . 148.2 g (1 Mol) Ortho-ameisensäure-triäthylester, 40 g (0.4 Mol) 3.3-Dimethyl-butanon-(2) und 28.8 g (0.2 Mol) 70 % HClO_4 ergeben nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig 41.5 g (0.142 Mol) 2.6-Di-tert-butyl-pyrylium-perchlorat.

Ausbeute: 71 %

Fp: 228/31° C

4. 2.6-Diphenyl-4-n-propyl-4H-pyran

Nach Wolff ⁴⁰⁾ werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Magnetrührer 12 g (0.036 Mol) 2.6-Diphenyl-pyrylium-perchlorat in 125 ml trockenem Aether tropfenweise mit einer ätherischen Grignardlösung (hergestellt aus 2.4 g Mg, 12.15 g Brompropan, 50 ml Aether) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird 1/2 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Unter Kühlung wird die überschüssige Grignardlösung mit eiskalter gesättigter NH_4Cl -Lösung zersetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, die ätherische Lösung anschließend einmal mit 2n- NaCO_3 -Lösung und dreimal mit H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein orangerotes Öl (9.9 g), das ungereinigt weiterverarbeitet wird.

5. 2.6-Diphenyl-4-n-propyl-pyrylium-tetrafluoroborat

9.9 g ungereinigtes 4H-Pyran werden in 125 ml trockenem Dimethoxy-äthan gelöst und unter Rühren mit 9.9 g (0.03 Mol) Triphenyl-carbenium-tetrafluoroborat ⁴¹⁾ versetzt x).

x) Zur Oxidation eignet sich bei praktisch gleichen Ausbeuten Tri-äthyl-oxonium-tetrafluoroborat.

Bei Raumtemperatur wird eine Stunde gerührt. Der gelb/braune Niederschlag des 2.6-Diphenyl-4-n-propyl-pyryliumsalzes wird abgesaugt und gut mit Aether gewaschen: 8.5 g (0.0235 Mol)

Ausbeute: 65 % (bezogen auf 2.6-Diphenyl-pyrylium-perchlorat)

Der Reinheitsgrad des so erhaltenen Produkts ist im allgemeinen für die weitere Umsetzung zum λ^3 -Phosphorin ausreichend.

In gleicher Weise wurden die übrigen in dieser Arbeit benötigten 4-Alkyl-pyrylium-tetrafluoroborate hergestellt:

2.6-Diphenyl-4-methyl-	CH_3J für Grignard	49%
2.6-Di-tert-butyl-4-methyl-	CH_3J für Grignard	65%
2.6-Diphenyl-4-äthyl-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ für Grignard	63%
2.6-Diphenyl-4-isopropyl-	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ für Grignard	54%
2.6-Di-tert-butyl-4-isopropyl-	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ für Grignard	61%
2.6-Diphenyl-4-benzyl-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ für Grignard	51%
2.6-d ₁₀ -Diphenyl-4-methyl-	CH_3J für Grignard	52%

6. 4-alkylsubstituierte λ^3 -Phosphorine

Die Darstellung erfolgte auf dem von G. Märkl ¹⁴⁾ gefundenen Wege, wobei die von W. Schäfer ¹¹⁾ modifizierte Arbeitsvorschrift benutzt wurde.

In einer 1 l Druckbirne aus Glas werden unter Stickstoff 19 mMol Pyryliumsalz, 8 g (49.2 mMol) Phosphoniumjodid, 19 mMol CaCO_3 und 150 ml n-Butanol zusammengegeben. Das Gefäß wird mit Gummistopfen und Stahlkappe verschlossen und ca. 20 Stunden bei 130 - 140° C gerührt. Zur Entfernung überschüssigen Phosphins wird nach beendeter Re-

aktion 30 min. Stickstoff in die Lösung geleitet. Man filtriert, destilliert das Lösungsmittel ab, nimmt das zurückbleibende Oel in Benzol auf und filtriert noch einmal.

Die benzolische Lösung wird mit 0.5 n NaHCO_3 säurefrei mit H_2O neutral gewaschen. Nach Trocknung über CaCl_2 wird das Benzol abgezogen.

Beim Erkalten oder nach Anreiben mit Methanol fallen die λ^3 -Phosphorine in farblosen Kristallen an. Sie lassen sich aus Methanol, Aethanol oder Petroläther 40 - 60° C umkristallisieren. Die Ausbeuten liegen bei 20 - 40 %.

6.1 2.6-Diphenyl-4-äthyl- λ^3 -phosphorin 1

13.39 g (38.3 mMol) 2.6-Diphenyl-4-äthyl-pyrylium-tetrafluoroborat

16.2 g (100 mMol) PH_4J

3.8 g (38 mMol) CaCO_3

250 ml n-Butanol

Ausbeute: 3.9 g (14.1 mMol) 37 % Fp.: 65/6° C

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{P}$ 276.32 Ber.: C 82.59 H 6.20

Gef.: C 82.67 H 6.23

MS: m/e: 276 (100%), 261 (19%), 247 (27%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : (t) 1.34 ppm (3H; CH_3), $J_{\text{H-H}}$ 7.5 Hz
 (o) 2.83 ppm (2H; CH_2), $J_{\text{H-H}}$ 7.5 Hz,
 $J_{\text{P-H}}$ 2.2 Hz
 (d) 7.84 ppm (2H; $\text{H}_{3,5}$), $J_{\text{P-H}}$ 5.9 Hz
 (m) 7.3-7.8 ppm (10H; $\text{H}_{\text{arom.}}$)

UV (Cyclohexan) : 272 nm (33100)

6.2. 2.6-Diphenyl-4-n-propyl- Λ^3 -phosphorin 2

19.5 g (54 mMol) 2.6-Diphenyl-4-n-propyl-pyrylium-
tetrafluoroborat

23 g (142 mMol) PH_4J

5.43 g (54 mMol) CaCO_3

250 ml n-Butanol

Ausbeute: 4.7 g (16.2 mMol) 30 % Fp.: 52/4° C

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{P}$ 290.45 Ber.: C 82.71 H 6.59

Gef.: C 82,65 H 6.65

MS: m/e: 290 (100%), 275 (7%), 261 (41%), 248 (22%)
247 (15%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): (t) 0.84 ppm (3H; CH_3) $J_{\text{H-H}}$ 6.0 Hz
(sex) 1.50 ppm (2H; CH_2) $J_{\text{H-H}}$ 6.0 Hz,
 $J_{\text{H-H}}$ 7.0 Hz
(sex) 2.52 ppm (2H; CH_2) $J_{\text{H-H}}$ 7.0 Hz
 $J_{\text{P-H}}$ 2.0 Hz
(m) 7.1-7.8 ppm (12H; 2H_3 , 5 , $1\text{OH}_{\text{arom.}}$)

UV (Cyclohexan): 269 nm (32300)

6.3. 2.6-Diphenyl-4-isopropyl- Λ^3 -phosphorin 3

5.63 g (15.6 mMol) 2.6-Diphenyl-4-isopropyl-pyrylium-
tetrafluoroborat

8.00 g (49.4 mMol) PH_4J

1.56 g (15.6 mMol) CaCO_3

150 ml n-Butanol

Ausbeute: 950 mg (3.3 mMol) 21 %

Das Produkt fiel als Oel an, das ungereinigt der Hg-II-Oxidation unterworfen wurde.

6.4. 2.6-Di-tert-butyl-4-isopropyl- λ^3 -phosphorin 4

13.4 g (41.6 mMol)	2.6-Di-tert-butyl-4-isopropyl-pyrylium-tetrafluoroborat
20.0 g (12.4 mMol)	PH_4J
6.0 g (60.0 mMol)	CaCO_3
250 ml	n-Butanol

Ausbeute: 2.7 g (11.2 mMol) 27 %

Das Produkt fiel als Oel an und wurde ungereinigt der Hg-II-Oxidation unterworfen.

6.5. 2.6-Diphenyl-4-benzyl- λ^3 -phosphorin 5

7.3 g (18.9 mMol)	2.6-Diphenyl-4-benzyl-pyrylium-tetrafluoroborat
8.0 g (49.2 mMol)	PH_4J
1.8 g (18 mMol)	CaCO_3
150 ml	n-Butanol

Ausbeute: 1.6 g (4.7 mMol) 25 % Fp.: 97° C

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{P}$	338.39	Ber.: C 85.19	H 5.66
		Gef.: C 84.92	H 5.76

MS: m/e; 338 (100%), 247 (55%)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (d) 4.14 ppm (2H; CH_2), $J_{\text{P-H}}$ 2.3 Hz
 (d) 7.82 ppm (2H; $\text{H}_{3,5}$), $J_{\text{P-H}}$ 5.9 Hz
 (m) 7.2-7.8 ppm (15H; $\text{H}_{\text{arom.}}$)

UV (Cyclohexan: 274 nm (34000)

6.6. 2.6-d₁₀-Diphenyl-4-methyl- λ^3 -phosphorin 6

1.95 g (5.7 mMol) 2.6-d₁₀-Diphenyl-4-methyl-
pyrylium-tetrafluoroborat
2.75 g (17 mMol) PH₄J
0.8 g (8 mMol) CaCO₃
50 ml n-Butanol

Ausbeute: 556 mg (2.04 mMol) 36 % Fp.: 123/5° C

C₁₈H₅D₁₀P 272.31

7. 1.1-Dialkoxy-4-alkyl- λ^5 -phosphorine

Nach W. Städe ⁷⁾ werden 6.0 mMol λ^3 -Phosphorin in 50 ml absolutem Benzol und einem Ueberschuß des entsprechenden Alkohols gelöst. Nach Zugabe von 6.0 mMol Hg-II-acetat wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das abgeschiedene Quecksilber wird abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und über eine Säule an Kieselgel (Akt. V) chromatographiert. Man erhält gelbgrün fluoreszierende Kristalle, die aus Methanol oder Aethanol umkristallisiert werden können. Die Ausbeuten liegen bei 75 - 95 %.

7.1. 1.1-d₄-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-methyl- λ^5 -phosphorin 7

954 mg (3.6 mMol) 2.6-Diphenyl-4-methyl- λ^3 -phosphorin
1.16 g (3.6 mMol) Hg-II-acetat
40 ml Benzol
5 ml CD₃OD

Ausbeute: 640 mg (1.9 mMol) 53 % Fp.: 139/40° C

C₂₀H₁₅D₄O₂P 330.38

7.2. 1.1-Dimethoxy-2.6-d₁₀-diphenyl-4-methyl- λ^5 -phosphorin 8

1.07 g (3.9 mMol) 2.6-d₁₀-diphenyl-4-methyl- λ^3 -phosphorin 6
 1.25 g (3.9 mMol) Hg-II-acetat
 25 ml Benzol
 25 ml Methanol

Ausbeute: 1.06 g (3.2 mMol) 93 % Fp.: 140/1° C
C20H11D10O2P 334.33

7.3. 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-äthyl- λ^5 -phosphorin 9

2.0 g (7.2 mMol) 2.6-Diphenyl-4-äthyl- λ^3 -phosphorin 1
 2.3 g (7.2 mMol) Hg-II-acetat
 50 ml Benzol
 50 ml Methanol

Ausbeute: 2.04 g (6.04 mMol) 84 % Fp.: 70° C

C21H23O2P 338.39 Ber.: C 74.54 H 6.85
 Gef.: C 74.40 H 6.92

MS: m/e: 338 (88%), 323 (100%)

¹H-NMR (CDCl₃): (d) 3.35 ppm (6H; POCH), J_{P-H} 14.0 Hz
 (q) 2.47 ppm (2H; CH₂), J_{H-H} 7.6 Hz
 (t) 1.17 ppm (3H; CH₃), J_{H-H} 7.6 Hz
 (m) 7.1-7.8 ppm (12H; 2H_{3,5}, 10H_{arom.})

³¹P-NMR (C₆D₆): σ_{P} = -64.6 ppm

UV (CH₃OH): 411 nm (21200), 238 nm (24100)

7.4. 1.1-Diäthoxy-2.6-diphenyl-4-äthyl- λ^5 -phosphorin 10

2.19 g (7.9 mMol) 2.6-Diphenyl-4-äthyl- λ^3 -phosphorin 1
 2.55 g (7.9 mMol) Hg-II-acetat
 50 ml Benzol
 50 ml Aethanol

Ausbeute: 1.54 g (42.1 mMol) 53 % Fp.: 50/2° C

$C_{23}H_{27}O_2P$ 366.44 Ber.: C 75.39 H 7.43
 Gef.: C 75.33 H 7.40

MS: m/e: 366 (100%), 351 (10%), 338 (6%), 323 (11%)
 295 (34%), 245 (11%)

1H -NMR (C_6D_6): (t) 0.78 ppm (6H; POCCH), J_{H-H} 7.0 Hz
 (t) 1.25 ppm (3H; CH_3), J_{H-H} 7.1 Hz
 (q) 2.50 ppm (2H; CH_2), J_{H-H} 7.1 Hz
 (o) 3.43 ppm (4H; POCH), J_{H-H} 7.0 Hz
 J_{P-H} 9.0 Hz
 (d) 7.47 ppm (2H; $H_{3.5}$), J_{P-H} 35.0 Hz
 (m) 7.0-7.7 ppm (10H; $H_{arom.}$)

UV (CH_3OH): 415 nm (18700), 236 nm (22100)

7.5. 1.1- d_6 -Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-äthyl- λ^5 -phosphorin 11

1.90 g (6.9 mMol) 2.6-Diphenyl-4-äthyl- λ^3 -phosphorin 1
 2.19 g (6.9 mMol) Hg-II-acetat
 40 ml Benzol
 10 ml CD_3OD

Ausbeute: 1.3 g (3.8 mMol) 55 % Fp.: 69° C

$C_{21}H_{17}D_6O_2P$ 344.39

MS: m/e: 344 (68%), 329 (100%).

7.6. 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-n-propyl- λ^5 -phosphorin 12

3.78 g (13 mMol) 2.6-Diphenyl-4-n-propyl- λ^3 -phosphorin 2

4.15 g (13 mMol) Hg-II-acetat

50 ml Benzol

50 ml Methanol

Ausbeute: 4.5 g (12.7 mMol) 98 % Fp.: 75° C

$C_{22}H_{25}O_2P$ 352.42 Ber.: C 74.97 H 7.15

Gef.: C 74.82 H 7.26

MS: m/e: 352 (92%), 323 (100%)

1H -NMR (C_6D_6): (t) 0.97 ppm (3H; CH_3), J_{H-H} 7.0 Hz
 (sex) 1.63 ppm (2H; CH_2), J_{H-H} 7.0 Hz
 J_{H-H} 7.0 Hz
 (t) 2.45 ppm (2H; CH_2), J_{H-H} 7.0 Hz
 (d) 3.02 ppm (6H; POCH) J_{P-H} 14.0 Hz
 (d) 7.52 ppm (2H; $H_{3,5}$) J_{P-H} 36.0 Hz
 (m) 7.0-7.7 ppm (10H; $H_{arom.}$)

UV (CH_3OH): 411 nm (20400), 237 nm (24500).

7.7. 1.1-Diäthoxy-2.6-diphenyl-4-n-propyl- λ^5 -phosphorin 13

980 mg (3.4 mMol) 2.6-Diphenyl-4-n-propyl- λ^3 -phosphorin 2

1.08 g (3.4 mMol) Hg-II-acetat

40 ml Benzol

40 ml Äthanol

Ausbeute: 815 mg (2.1 mMol) 64%

Das Produkt fiel als Öl an. Durch die Weiterreaktion zum Kation von 24 wird seine Struktur bewiesen.

7.8. 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-isopropyl- λ^5 -phosphorin 14

1.89 g (6.5 mMol) 2.6-Diphenyl-4-isopropyl- λ^3 -phosphorin 3 (als Oel)
 2.07 g (6.5 mMol) Hg-II-acetat
 50 ml Benzol
 50 ml Methanol

Ausbeute: 1.78 g (5.1 mMol) 77 % Fp.: 76° C

$C_{22}H_{25}O_2P$ 352.42 Ber.: C 74.97 H 7.15
 Gef.: C 74.83 H 7.00

MS: m/e: 352 (54%), 337 (100%), 321 (21%).

1H -NMR ($CDCl_3$): (d) 1.21 ppm (6H; CH_3) J_{H-H} 7.0 Hz
 (sep) 2.72 ppm (1H; CH) J_{H-H} 7.0 Hz
 (d) 3.36 ppm (6H; POCH) J_{P-H} 14.0 Hz
 (m) 7.1-7.9 ppm (12H; $2H_{3,5}$, $10H_{arom.}$)

UV (CH_3OH): 409 nm (19800), 235 nm (23300)

7.9. 1.1-Dimethoxy-2.6-di-tert-butyl-4-isopropyl- λ^5 -phosphorin 15

2.70 g (11.2 mMol) 2.6-Di-tert-butyl-4-isopropyl- λ^3 -phosphorin 4 (als Oel)
 3.44 g (10.8 mMol) Hg-II-acetat
 50 ml Benzol
 50 ml Methanol

Ausbeute: 1.4 g (4.5 mMol) 42 %

Das Produkt fiel als Oel an. Durch seine Weiterreaktion zum Kation von 27 wird seine Struktur bewiesen.

7.10. 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-benzyl- λ^5 -phosphorin 16

390 mg (1.15 mMol) 2.6-Diphenyl-4-benzyl- λ^3 -phosphorin 5
 367 mg (1.15 mMol) Hg-II-acetat
 10 ml Benzol
 10 ml Methanol

Ausbeute: 440 mg (1.10 mMol) 95 % Fp.: 101° C

C₂₆H₂₅O₂P 400.46 Ber.: C 77.98 H 6.28
 Gef.: C 77.85 H 6.29

MS: m/e: 400 (100%), 323 (12%), 307 (5%)

¹H-NMR (CDCl₃): (d) 3.38 ppm (6H; POCH) J_{P-H} 14.0 Hz
 (s) 3.80 ppm (2H; CH₂)
 (m) 7.1-7.8 ppm (12H; 2H_{3.5}, 10H_{arom.})

UV (CH₃OH): 411 nm (21100), 236 nm (24300).

8. λ^5 -Phosphorinyl-(4)-alkyl/aryl-carbeniumsalze

Nach W. Schäfer ¹¹⁾ werden eine äquivalente Menge 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorin (gelöst in der gerade ausreichenden Menge Dimethoxy-äthan) und Triphenyl-carbenium-tetrafluoroborat unter Feuchtigkeitsausschluß 1/2 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag des λ^5 -Phosphorinyl-(4)-alkyl/aryl-carbenium-tetrafluoroborats wird abgesaugt und gut mit Aether oder Benzol gewaschen. Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ.

8.1. 1.1-Dimethoxy-2.6-d₁₀-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-carbenium-tetrafluoroborat 18

1.00 g (3.0 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.6-d₁₀-diphenyl-4-methyl- λ^5 -phosphorin 8
 990 mg (3.0 mMol) Triphenyl-carbenium-tetrafluoroborat

Ausbeute: 1.14 g (2.7 mMol) 90 % Fp.: 123/6° C

$C_{20}H_{10}D_{10}O_2PBF_4$ 420,14

8.2. 1.1-d₆-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-carbenium-tetrafluoroborat 19

600 mg (1.8 mMol) 1.1-d₆-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-methyl- λ^5 -phosphorin 7

600 mg (1.8 mMol) Triphenyl-carbenium-tetrafluoroborat

Ausbeute: 465 mg (1.1 mMol) 61 % Fp.: 160° C (Zers.)

$C_{20}H_{14}D_6O_2PBF_4$ 416.19

8.3. 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-methyl-carbenium-tetrafluoroborat 20

529 mg (1.56 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-äthyl λ^5 -phosphorin 9

515 mg (1.56 mMol) Triphenyl-carbenium-tetrafluoroborat

Ausbeute: 605 mg (1.43 mMol) 91 % Fp.: 134/5° C

$C_{21}H_{22}O_2PBF_4$ 424.19 Ber.: C 59.46 H 5.23

Gef.: C 59.27 H 5.15

MS: m/e: 337 (M^+ ; 90%), 322 (100%).

1H -NMR (CD_3CN): (d) 3.85 ppm (6H; POCH) J_{P-H} 12.8 Hz

(q) 2.42 ppm (3H; CH₃) J_{H-H} 7.5 Hz

J_{P-H} 1.2 Hz

(q) 8.14 ppm (1H; H_{3,5}) J_{P-H} 40.8 Hz

$J_{H_3-H_5}$ 2.4 Hz

(d) 8.23 ppm (1/2H; H_{3,5}) $J_{H_3-H_5}$ 2.4 Hz

(m) 7.3-7.7 ppm (11 1/2H; 1CH, 1/2 H_{3,5},

1OH_{arom.})

^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta_{31P} = -52.0$ ppm

8.4. 1.1-Diäthoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-methyl-carbenium-tetrafluoroborat 21

1.13 g (3.09 mMol) 1.1-Diäthoxy-2.6-diphenyl-4-äthyl-
 λ^5 -phosphorin 10

1.02 g (3.09 mMol) Triphenyl-carbenium-tetrafluoroborat

Ausbeute: 510 mg (1.13 mMol) 37 % Fp.: 119/22° C

$C_{23}H_{26}O_2PBF_4$ 452.24 Ber.: C 61.09 H 5.80

Gef.: C 61.18 H 5.63

1H -NMR (CD_3CN): (sex) 1.15 ppm (6H; $POCCH$), J_{P-H} 1.0 Hz
 J_{H-H} 7.0 Hz
(q) 2.39 ppm (3H; CH_3) J_{H-H} 7.2 Hz
 J_{P-H} 1.0 Hz
(qui) 4.17 ppm (4H; $POCH$) $J_{P-H} = J_{H-H}$ 7.0 Hz
(q) 8.23 ppm (1H; $H_{3.5}$) J_{P-H} 40.0 Hz
 $J_{H_3-H_5}$ 2.0 Hz
(d) 8.25 ppm (1/2H; $H_{3.5}$) $J_{H_3-H_5}$ 2.0 Hz
(m) 7.2-7.7 ppm (11 1/2H; 1CH, 1/2 $H_{3.5}$,
1OH_{arom.})

8.5. 1.1- d_6 -Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-methyl-carbenium-tetrafluoroborat 22

1.15 g (3.34 mMol) 1.1- d_6 -Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-
äthyl- λ^5 -phosphorin 11

1.10 g (3.34 mMol) Triphenyl-carbenium-tetrafluoroborat

Ausbeute: 1.22 g (2.84 mMol) 85 % Fp.: 134/5° C

$C_{21}H_{16}D_6O_2PBF_4$ 420.20

8.6. 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-
äthyl-carbenium-tetrafluoroborat 23

973 mg (2.76 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-n-

propyl- λ^5 -phosphorin 12

911 mg (2.76 mMol) Triphenyl-carbenium-tetrafluoro-
borat

Ausbeute: 1.14 g (2.60 mMol) 94 % Fp.: 141/2°C (Zers.)

$C_{22}H_{24}O_2PBF_4$ 438.22 Ber.: C 60.29 H 5.52

Gef.: C 60.24 H 5.60

MS: m/e: 351 (M^+ , 33%), 350 (100%), 337 (19%), 336 (25%),
335 (13%), 323 (18%), 257 (35%)

1H -NMR (CD_3CN): (t) 1.22 ppm (3H; CH_3) J_{H-H} 7.5 Hz

(qui) 2.81 ppm (2H; CH_2) J_{H-H} 7.5 Hz

(d) 3.80 ppm (6H; POCH) J_{P-H} 13.0 Hz

(q) 8.26 ppm (1H; $H_{3.5}$) J_{P-H} 40.0 Hz

$J_{H_3-H_5}$ 2.0 Hz

(d) 8.30 ppm (1/2H; $H_{3.5}$) $J_{H_3-H_5}$ 2.0 Hz

(m) 7.1-7.7 ppm (11 1/2H; 1/2 $H_{3.5}$, 1CH,

1OH_{arom.})

8.7. 1.1-Diäthoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-äthyl-
carbenium-tetrafluoroborat 24

1.12 g (2.94 mMol) 1.1-Diäthoxy-2.6-diphenyl-4-n-

propyl- λ^5 -phosphorin 13

970 mg (2.94 mMol) Triphenyl-carbenium-tetrafluoroborat

Ausbeute: 1.07 g (2.30 mMol) 78 % Fp.: 129/30°C (Zers.)

$C_{24}H_{28}O_2PBF_4$ 466.27 Ber.: C 61.82 H 6.05

Gef.: C 61.64 H 5.91

MS: m/e: 380 (24%), 379 (M^+ , 10%), 378 (90%), 350 (100%),
338 (10%), 322 (32%), 306 (36%), 295 (9%),
259 (24%)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): (sex) 1.17 ppm (6H; POCCH) $J_{\text{H-H}}$ 7.0 Hz
 $J_{\text{P-H}}$ 1.0 Hz
 (t) 1.22 ppm (3H; CH_3) $J_{\text{H-H}}$ 7.5 Hz
 (qui) 2.80 ppm (2H; CH_2) $J_{\text{H-H}}$ 7.5 Hz
 (qui) 4.17 ppm (4H; POCH) $J_{\text{P-H}}=J_{\text{H-H}}$ 7.0 Hz
 (q) 8.27 ppm (1H; $\text{H}_{3.5}$) $J_{\text{P-H}}$ 40.0 Hz
 $J_{\text{H}_3-\text{H}_5}$ 2.0 Hz
 (d) 8.30 ppm (1/2H; $\text{H}_{3.5}$) $J_{\text{H}_3-\text{H}_5}$ 2.0 Hz
 (m) 7.2-7.8 ppm (11 1/2H; 1/2 $\text{H}_{3.5}$, 1CH, 1OH_{arom.})

8.8. 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-dimethyl-carbenium-tetrafluoroborat 26

962 mg (2.73 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-iso-propyl- λ^5 -phosphorin 14

902 mg (2.73 mMol) Triphenyl-carbenium-tetrafluoroborat

Ausbeute: 1.1 g (2.51 mMol) 92% Fp.: 157/8° C

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{PBF}_4$ 438.22 Ber.: C 60.29 H 5.52

Gef.: C 59.91 H 5.52

MS: m/e: 351 (M^+ , 33%), 350 (100%), 336 (88%), 335 (10%)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): (d) 2.53 ppm (6H; CH_3), $J_{\text{P-H}}$ 1.2 Hz
 (d) 3.78 ppm (6H; POCH) $J_{\text{P-H}}$ 12.6 Hz
 (d) 8.36 ppm (2H; $\text{H}_{3.5}$) $J_{\text{P-H}}$ 40.5 Hz
 (s) 7.56 ppm (1OH; $\text{H}_{\text{arom.}}$)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN): $\delta_{31\text{P}} = -52.2$ ppm

8.9. 1.1-Dimethoxy-2.6-di-tert-butyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-dimethyl-carbenium-tetrafluoroborat 27

1.25 g (4.0 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.6-di-tert-butyl-4-isopropyl- λ^5 -phosphorin 15

1.32 g (4.0 mMol) Triphenyl-carbenium-tetrafluoroborat

Ausbeute: 600 mg (1.51 mMol) 38 % Fp.: 160/2° C

$C_{18}H_{15}O_2PBF_4$ 398.22 Ber.: C 54.29 H 8.10

Gef.: C 54.48 H 8.23

MS: m/e: 310 (M^+ , 20%), 296 (100%), 295 (48%), 281 (78%)
265 (8%), 254 (27%), 253 (21%)

1H -NMR (CD_3CN): (s) 1.36 ppm (18H; $C(CH_3)_3$)

(d) 2.36 ppm (6H; CH_3) J_{P-H} 2.0 Hz

(d) 3.78 ppm (6H; POCH) J_{P-H} 12.8 Hz

(d) 8.11 ppm (2H; H_3 , s) J_{P-H} 41.6 Hz

UV (CH_3CN): 306 nm (21400)

8.10. 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-
phenyl-carbenium-tetrafluoroborat 25

3.19 g (7.98 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-benzyl-

λ^5 -phosphorin 16

2.64 g (8.0 mMol) Triphenyl-carbenium-tetrafluoroborat

Ausbeute: 2.74 g (5.64 mMol) 70 % Fp.: 148/9° C

$C_{26}H_{24}O_2PBF_4$ 486.26 Ber.: C 64.22 H 4.98

Gef.: C 64.33 H 5.14

1H -NMR (CD_3CN): (d) 3.84 ppm (6H; POCH) J_{P-H} 12.7 Hz

(s) 8.16 ppm (1H; CH)

(q) 8.33 ppm (J_{P-H} 40.8 Hz

(q) 8.21 ppm (je 1H, H_3 , s) $J_{H_3-H_5}$ 2.4 Hz

(m) 7.1-7.7 ppm (15H; $H_{arom.}$)

UV (CH_2Cl_2): 385 nm (16100), 298 nm (7900)

9. Allgemeine Vorschrift zur Reduktion von 1.1-Dialkoxy-
 λ^5 -phosphorinyl-(4)-carbeniumsalzen mit Natriumbo-
ranat

In geringer Abwandlung zu W. Schäfer ¹¹⁾ werden 0.5 mMol λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbeniumsalz in 20 ml trockenem Acetonitril gelöst. Festes NaBH_4 wird im Ueberschuß hinzugefügt. Nach kurzem Rühren wird das Lösungsmittel abdestilliert, in Benzol aufgenommen und von den anorganischen Salzen abfiltriert. Die Lösung wird eingengt und das λ^5 -Phosphorin durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel (Benzol/Petroläther 2:1) abgetrennt. Nach dem Umkristallisieren erhält man die analysenreinen λ^5 -Phosphorine in Form grün flueszierender Nadeln.

Folgende λ^5 -Phosphorine wurden so erhalten:

9 (66%), 12 (54%), 14 (61%), 16 (52%)

10. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 1.1-Dialkoxy-
 λ^5 -phosphorinyl-(4)-carbeniumsalzen mit NaCN

Es wird die von W. Schäfer erarbeitete Vorschrift benutzt ¹¹⁾. 0.5 mMol des in trockenem Acetonitril (20 ml) gelösten λ^5 -Phosphorinyl-(4)-carbeniumsalzes werden mit einem Ueberschuß an trockenem NaCN versetzt. Nach 1/2 Stunde wird in Benzol aufgenommen, dreimal mit H_2O gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird an Kieselgel über präparative DC-Platten (Benzol/Petroläther 2:1) chromatographiert. Die erhaltenen Nitrile werden aus Aethanol umkristallisiert. Die angegebenen Ausbeuten wurden nach dem Umkristallisieren erhalten.

10.1 1-[1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-] λ^5 -phosphorinyl-
(4) -äthyl-cyanid 29

187 mg (0.44 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phos-
 phorinyl-(4)-methyl-carbenium-tetra-
 fluoroborat 20

20 ml CH₃CN

216 mg (4.4 mMol) NaCN

Ausbeute: 100 mg (0.27 mMol) 62 % Fp.: 134/6° C

C₂₂H₂₂O₂NP 363,41 Ber.: C 72.72 H 6.10 N 3.85
 Gef.: C 72.55 H 6.03 N 3.76

MS: m/e: 363 (93%), 348 (100%), 334 (m*).

¹H-NMR (CDCl₃): (d) 1.59 ppm (3H; CH₃) J_{H-H} 7.0 Hz
 (q) 3.66 ppm (1H; CH) J_{H-H} 7.0 Hz
 (d) 3.38 ppm (6H; POCH) J_{P-H} 13.5 Hz
 (m) 7.1-7.9 ppm (12H; 2H₃, 10H_{arom.})

UV (C₂H₅OH): 397 nm (13000), 233 nm (14500)

IR (KBr): 2220 cm⁻¹ (C $\equiv$ N)

10.2 1-[1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-]- λ^5 -phosphorinyl-(4) -
propyl-cyanid 30

302 mg (0.69 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phos-
 phorinyl-(4)-äthyl-carbenium-tetra-
 fluoroborat 23

25 ml CH₃CN

350 mg (7.1 mMol) NaCN

Ausbeute: 140 mg (0.37 mMol) 54 % Fp.: 124/5° C

C₂₃H₂₄O₂NP 377.43 Ber.: C 73.19 H 6.41 N 3.71
 Gef.: C 73.06 H 6.41 N 3.75

MS: m/e: 377 (30%), 348 (100%)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): (t) 0.83 ppm (3H; CH_3) $J_{\text{H-H}}$ 6.8 Hz
 (m) 1.84-1.33 ppm (2H; CH_2)
 (t) 3.02 ppm (1H; CH) $J_{\text{H-H}}$ 7.3 Hz
 (d) 2.90 ppm (6H; POCH) $J_{\text{P-H}}$ 14.0 Hz
 (d) 7.47 ppm (2H; $\text{H}_{3,5}$) $J_{\text{P-H}}$ 36.0 Hz
 (m) 6.8-7.3 ppm (10H; $\text{H}_{\text{arom.}}$)

UV (CH_3OH): 400 nm (19800), 237 (25300)

IR (KBr): 2240 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$)

10.3 2-[1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4) -
propyl-cyanid-(2) 31

200 mg (0.46 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -
 phosphorinyl-(4)-dimethyl-carbenium-
 tetrafluoroborat 26

20 ml CH_3CN

220 mg (4.5 mMol) NaCN

Ausbeute: 95 mg (0.25 mMol) 55 % Fp.: 130° C

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{NP}$ 377.43 Ber.: C 73.19 H 6.41 N 3.71
 Gef.: C 72.92 H 6.33 N 3.86

MS: m/e: 377 (71%), 362 (100%), 348 (m*), 188.5 (12%),
 181 (7%)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (d) 3.41 ppm (6H; POCH) $J_{\text{P-H}}$ 13.8 Hz
 (s) 1.70 ppm (6H; CH_3)
 (m) 7.1-8.0 ppm (12H; $2\text{H}_{3,5}$, $10\text{H}_{\text{arom.}}$)

UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 394 nm (20300), 231 (21400)

IR (KBr): 2250 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$)

$C_{58}H_{55}O_6P_2$ 940.99 Ber.: C 74.10 H 5.86 P 9.90
Gef.: C 73.70 H 5.74 P 10.29 x)

MS: m/e: 631 (100%), 616 (20%), 615 (37%), 324 (65%),
323 (43%), 316 (23%), 310 (24%), 309 (10%), 308
(36%)

1H -NMR (C_6D_6): (d) 3.00 ppm (6H; POCH J_{P-H} 13.8 Hz
(d) 3.39 ppm (6H; POCH) J_{P-H} 13.8 Hz
(d) 2.68 ppm (3H; POCH) J_{P-H} 11.0 Hz
(s) 2.65 ppm (4H; CH_2)
(d) 7.37 ppm (2H; $H_{3,5}$) J_{P-H} 36.0 Hz xx)
(d) 7.51 ppm (2H; $H_{3,5}$) J_{P-H} 36.0 Hz xx)
(d) 6.11 ppm (2H; $H_{3,5}$) J_{P-H} 35.0 Hz
(m) 7.0-7.8 ppm (30H; $H_{arom.}$)

^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta_{31P} = -64.0, -63.7, -17.8$ ppm

UV (CH_3OH): 404 nm (34200), 237 (54000)

IR (KBr): 1240 cm^{-1} (P=O), 1040 cm^{-1} (P-O-C), 1640 cm^{-1}
(C=C)

MG Best.: 917 (osmometr., Benzol) x)

11.2 Umsetzung des 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phos- phorinyl-(4)-methyl-carbeniumsalzes 20 mit N,N-Diiso- propyl-äthylamin

1.0 g (2.36 mmol)	1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phos- phorinyl-(4)-methyl-carbenium-tetra- fluoroborat <u>20</u>
50 ml	CH_3CN
10 g	N,N-Diisopropyl-äthylamin
60 ml	CH_3CN

x) Ausgeführt von der Fa. Pascher, Bonn

xx) Diese Werte sind aus dem Spektrum des an den Phenyl-
ringen deuterierten Derivates von 39 erhältlich.

Ausbeute: 36: 200 mg ca. 25 % Fp.: 159/60° C

37: 70 mg ca. 10 % Fp.: 182/5° C

36: Gef.: C 74.77 H 6.20 P 8.98 x)

MG Best.: 1040 (osmometr., Benzol) x)

MS: m/e: 686 (3%), 672 (12%), 658 (16%), 657 (11%)
650 (14%), 362 (7%), 350 (28%), 337 (100%)
336 (87%), 324 (20%), 323 (66%), 322 (51%)
321 (13%), 310 (4%)

¹H-NMR (C₆D₆):

(d) 3.00 ppm (6H; POCH) J_{P-H} 13.5 Hz
(d) 3.02 ppm (6H; POCH) J_{P-H} 13.5 Hz
(d) 2.86 ppm (3H; POCH) J_{P-H} 11.0 Hz
(m) 1.1-3.0 ppm (9-11H, H_{Alkyl})
(d) 7.60 ppm (2H; H_{3.5}) J_{P-H} 35.6 Hz
(d) 7.66 ppm (2H; H_{3.5}) J_{P-H} 35.6 Hz
(d) 6.18 ppm (2H; H_{3.5}) J_{P-H} 34.0 Hz
(m) 7.0-7.8 ppm (ca. 30H; H_{arom.})

UV (CH₃OH): 404 nm (40100), 238 nm (69900); bez. auf

MG = 1040

IR (KBr): 1005 cm⁻¹ (P-O-C), 1035 cm⁻¹ (P-O-C)

37: Gef.: C 74.54 H 6.10 P 9.17 x)

MG Best.: 1052 (osmometr., Benzol) x)

MS: m/e: 672 (5%), 658 (4%), 657 (3%), 362 (4%),
350 (27%), 336 (100%), 323 (30%), 322 (35%)
310 (18%)

¹H-NMR (C₆D₆):

(d) 3.00 ppm (6H; POCH) J_{P-H} 13.5 Hz
(d) 3.02 ppm (6H; POCH) J_{P-H} 13.5 Hz
(d) 2.86 ppm (3H; POCH) J_{P-H} 11.0 Hz
(m) 1.1-2.8 ppm (9-11H; H_{Alkyl})
(d) 7.60 ppm (2H; H_{3.5}) J_{P-H} 35.6 Hz
(d) 7.66 ppm (2H; H_{3.5}) J_{P-H} 35.6 Hz

x) siehe Seite 96

(d) 6.18 ppm (2H; $H_{3,5}$) J_{P-H} 34.0 Hz
(m) 7.0-7.8 ppm (ca. 30H; $H_{arom.}$)

^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta_{31P} = -64.3, -61.1, -20.1$ ppm

UV (CH_3OH): 405 nm (39500), 238 nm (87600), bez. auf
MG = 1052

IR (KBr): 1005 cm^{-1} (P-O-C), 1035 cm^{-1} (P-O-C)

11.3 1.1-Dialkoxy-4-alkenyl- λ^5 -phosphorine

Zur Aufarbeitung dieser Produkte wurde die obige Vorschrift folgendermaßen abgewandelt.

Nach beendeter Reaktion und Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Man nimmt in Benzol auf und filtriert vom anorganischen Salz ab. Der nach dem Abziehen des Benzols verbleibende Rückstand wird mit wenig Methanol versetzt, wobei das Produkt auszukristallisieren beginnt. Die Kristallisation wird durch mehrstündiges Stehen im Eisschrank vervollständigt. Einmaliges Umkristallisieren aus Methanol liefert die λ^5 -Phosphorine 32 - 35 in 40 - 65 % Ausbeute.

11.3.1 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-n-propenyl- λ^5 -phosphorin 32

1.5 g (3.43 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-äthyl-carbenium-tetrafluoroborat 23

90 ml

CH_3CN

10 g

N,N-Diisopropyl-äthylamin

100 ml

CH_3CN

Ausbeute: 760 mg (2.17 mMol) 64 % Fp.: 120° C

$C_{22}H_{23}O_2P$ 350.40 Ber.: C 75.41 H 6.62

Gef.: C 75.53 H 6.73

MS: m/e: 350 (100%), 335 (11%), 323 (18%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): (d) 1.87 ppm (3H; CH_3) $J_{\text{H-H}}$ 7.0 Hz
 (d) 3.02 ppm (6H; POCH) $J_{\text{P-H}}$ 14.0 Hz
 (m) 5.6-6.5 ppm (2H; $\text{H}_{\text{olef.}}$) $J_{\text{H-H}}$ (trans) 16.0 Hz
 $J_{\text{H-H}}$ 7.0 Hz
 (d) 7.78 ppm (2H; $\text{H}_{3..s}$) $J_{\text{P-H}}$ 37.0 Hz
 (m) 7.0-7.8 ppm (10H; $\text{H}_{\text{arom.}}$)

UV (CH_3OH): 426 nm (13500), 269 nm (16500)

IR (KBr): 1015 cm^{-1} (P-O-C), 1650 cm^{-1} (C=C), 1315 cm^{-1}
 (H-C=C-H, trans), 965 cm^{-1} (H-C=C-H, trans).

11.3.2 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-isopropenyl- λ^5 -phos- phorin 33

548 mg (1.25 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phos-
 phorinyl-(4)-dimethyl-carbenium-tetra-
 fluoroborat 26

20 ml

CH_3CN

4.5 g

N,N-Diisopropyl-äthylamin

20 ml

CH_3CN

Ausbeute: 270 mg (0.77 mMol) 62 % Fp.: 87/8° C

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ 350.40 Ber.: C 75.41 H 6.62

Gef.: C 74.83 H 6.81

MS: m/e: 350 (100%), 335 (9%)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): (s) 2.20 ppm (3H; CH_3)
 (d) 3.01 ppm (6H; POCH) $J_{\text{P-H}}$ 14.0 Hz
 (s) 4.93 ppm (1H; $\text{H}_{\text{olef.}}$)
 (s) 5.24 ppm (1H; $\text{H}_{\text{olef.}}$)
 (d) 8.12 ppm (2H; $\text{H}_{3..s}$) $J_{\text{P-H}}$ 37.0 Hz
 (m) 7.0-7.7 ppm (10H; $\text{H}_{\text{arom.}}$)

UV (CH_3OH): 411 nm (18400), 261 nm (16500)

IR (KBr): 995 cm^{-1} (P-O-C), 1605 cm^{-1} (C=C)

11.3.3 2.4-Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)]-4-methyl-penten-(1) 34

966 mg (2.2 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-dimethyl-carbenium-tetrafluoroborat 26

55 ml CH_3CN

6.0 mg N.N-Diisopropyl-äthylamin

60 ml CH_3CN

Ausbeute: 350 mg (0.5 mMol) 45 % Fp.: 158° C

$\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{P}_2$ 700.80 Ber.: C 75.41 H 6.62

Gef.: C 75.95 H 6.72

MS: m/e: 700 (13%), 351 (100%), 350 (85%), 336 (12%)
335 (6%)

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -Aceton): (s) 1.33 ppm (6H; CH_3)

(s) 2.79 ppm (2H; CH_2)

(d) 3.26 ppm (6H; POCH) $J_{\text{P-H}}$ 14.0 Hz

(d) 3.31 ppm (6H; POCH) $J_{\text{P-H}}$ 14.0 Hz

(d) 4.49 ppm (1H; $\text{H}_{\text{olef.}}$) $J_{\text{H-H}}$ 2.5 Hz

(d) 4.83 ppm (1H; $\text{H}_{\text{olef.}}$) $J_{\text{H-H}}$ 2.5 Hz

(d) 7.93 ppm (4H; $\text{H}_{3,5}$) $J_{\text{P-H}}$ 36.5 Hz

(m) 7.0-7.5 ppm (20H; $\text{H}_{\text{arom.}}$)

UV (CH_3OH): 407 nm (32700), 229 nm (38100)

11.3.4 2.4-Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-di-tert-butyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)]-4-methyl-penten-(1) 35

398 mg (1.0 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.6-di-tert-butyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-dimethyl-carbenium-tetrafluoroborat 27

25 ml CH_3CN

2.5 g N.N-Diisopropyl-äthylamin

25 ml CH_3CN

Ausbeute: 120 mg (0.2 mMol) 39 % Fp.: 160/3° C

C₃₆H₆₂O₄P 620.84 Ber.: C 69.65 H 10.07

Gef.: C 68.95 H 10.59

MS: m/e: 620 (11%), 311 (100%), 310 (17 %), 295 (11%)

¹H-NMR (C₆D₆): (s) 1.40 ppm (18H; C(CH₃)₃)
 (s) 1.46 ppm (18H; C(CH₃)₃)
 (s) 1.39 ppm (6H; CH₃)
 (s) 2.90 ppm (2H; CH₂)
 (d) 3.04 ppm (6H; POCH) J_{P-H} 14.0 Hz
 (d) 3.09 ppm (6H; POCH) J_{P-H} 14.0 Hz
 (d) 4.53 ppm (1H; H_{Olef.}) J_{H-H} 2.4 Hz
 (d) 5.08 ppm (1H; H_{Olef.}) J_{H-H} 2.4 Hz
 (d) 7.68 ppm (2H; H_{3,5}) J_{P-H} 38.0 Hz
 (d) 7.75 ppm (6H; H_{3,5}) J_{P-H} 38.5 Hz

UV (CH₃OH): 356 nm (19400), 289 (15200)

12. Darstellung von 39 durch Umsetzung von 38 mit 17

Zu einer Lösung von 158 mg (0.25 mMol) Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ⁵-phosphorinyl-(4)]-methan 38 in 20 ml trockenem Acetonitril werden bei Raumtemperatur 102 mg (0.25 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ⁵-phosphorinyl-(4)-carbenium-tetrafluoroborat 17, gelöst in 20 ml Acetonitril, getropft. Nach beendeter Zugabe gibt man zu der roten Lösung festes NaJ im Ueberschuß, worauf sich die Lösung aufhellt und grün fluoresziert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in Benzol aufgenommen und vom Ungelösten abfiltriert. Die Reinigung erfolgt durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel.

Ausbeute: 170 mg (0.18 mMol) 72 %

13. Umsetzung von 39 mit Säure

135 mg (0.14 mMol) 39, in 15 ml CH₃CN und 5 ml Benzol gelöst, werden mit 10-15 Tropfen Trifluoressigsäure versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden fügt man festes NaBH₄ im Ueberschuß hinzu und arbeitet wie unter 9. auf.

Ausbeute an 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-methyl- λ^5 -phosphorin: 25 mg (0.077 mMol).

14. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-n-propenyl- λ^5 -phosphorin 32 mit 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorinyl-(4)-carbeniumsalzen

0.5 mMol 32 werden in 15 ml trockenem Acetonitril und 15 ml trockenem Dimethoxy-äthan gelöst. Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß werden bei Raumtemperatur 0.5 mMol 1.1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorinyl-(4)-carbeniumsalz, gelöst in 30 ml Acetonitril, dazugetropft. Nach beendeter Zugabe fügt man festes Natriumboranat im Ueberschuß hinzu. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 9. Als Laufmittel eignet sich Petroläther/Essigester 6:1. Die Ausbeuten der "dimeren" λ^5 -Phosphorine betragen ca. 50 - 60 %. Die z.T. erheblich geringeren angegebenen Ausbeuten wurden nach dem Umkristallisieren erhalten.

Außerdem entsteht hierbei ein weiteres grün fluoreszierendes Produkt, das wahrscheinlich drei λ^5 -Phosphorinringe im Molekül enthält. Die Struktur dieser Verbindungen, die in ca. 10 - 20 % Ausbeute anfallen, wurde nicht ermittelt.

14.1 1.3-Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)]-2-methyl-pentan 41

250 mg (0.72 mMol) 32
30 ml CH_3CN
30 ml Dimethoxyäthan
313 mg (0.72 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-äthyl-carbenium-tetrafluoroborat 23
30 ml CH_3CN
 NaBH_4 im Ueberschuß

Ausbeute: 175 mg (0.25 mMol) 35 % Fp.: 156/8° C

$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{P}_2$ 702.81 Ber.: C 75.20 H 6.88
Gef.: C 75.14 H 6.74

MS: m/e: 702 (35%), 351 (100%), 336 (2%), 323 (35%)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): (d) 3.10 ppm (12H; POCH) $J_{\text{P-H}}$ 14.0 Hz
(d) 7.62 ppm (4H; $\text{H}_{3.5}$) $J_{\text{P-H}}$ 36.0 Hz
(m) 0.8-2.7 ppm (12H; H_{Alkyl})
(m) 7.0-7.8 ppm (20H; $\text{H}_{\text{arom.}}$)

UV (CH_3OH): 409 nm (37100), 238 nm (48100)

14.2 1.3-Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)]-2-methyl-propan 42

175 mg (0.5 mMol) 32
20 ml CH_3CN
20 ml Dimethoxyäthan
205 mg (0.5 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-carbenium-tetrafluoroborat 17
30 ml CH_3CN
 NaBH_4 im Ueberschuß

Ausbeute: 140 mg (0.21 mMol) 42% Fp.: 149/50° C

$C_{42}H_{44}O_4P_2$ 674.76 Ber.: C 74.76 H 6.57
Gef.: C 74.40 H 6.44

MS: m/e: 674 (51%), 351 (24%), 350 (63%), 337 (16%),
336 (14%), 324 (88%), 323 (100%)

1H -NMR (C_6D_6): (d) 1.07 ppm (3H; CH_3)
(m) 2.1-2.9 ppm (5H; H_{Alkyl})
(d) 3.07 ppm (12H; POCH) J_{P-H} 14.0 Hz
(d) 7.64 ppm (4H; $H_{3,5}$) J_{P-H} 36.5 Hz
(m) 7.0-7.8 ppm (20H; $H_{arom.}$)

^{13}C -NMR (C_6D_6): siehe Seite 67

UV (CH_3OH): 410 nm (36100), 237 nm (44200).

14.3 1.3-Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)]-2-methyl-butan 43

175 mg (0.5 mMol) 32

20 ml CH_3CN

20 ml Dimethoxyäthan

212 mg (0.5 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-methyl-carbenium-tetrafluoroborat 20

30 ml CH_3CN

$NaBH_4$ im Ueberschuß

Ausbeute: 145 mg (0.21 mMol) 42 % Fp.: 138/40° C

$C_{43}H_{46}O_4P_2$ 688.78 Ber.: C 74.98 H 6.73
Gef.: C 74.80 H 6.68

MS: m/e: 688 (71%), 351 (82%), 350 (11%), 344 (16%),
337 (100%), 323 (84%)

¹H-NMR (C₆D₆): (d) 3.10 ppm (12H; POCH) J_{P-H} 14.0 Hz
 (m) 0.9-2.8 ppm (10H; H_{Alkyl})
 (d) 7.64 ppm (2H; H_{3.5}), J_{P-H} 37.0 Hz
 (d) 7.74 ppm (2H; H_{3.5}) J_{P-H} 37.0 Hz
 (m) 7.0-7.8 ppm (2OH; H_{arom.})

UV (CH₃OH); 409 nm (38500), 238 nm (49500)

14.4 1-[1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ⁵-phosphorinyl-(4)]-3-[1.1-diäthoxy-2.6-diphenyl- λ⁵-phosphorinyl-(4)]-2-methyl-propan 44

250 mg (0.72 mMol) 32
 30 ml CH₃CN
 30 ml Dimethoxyäthan
 313 mg (0.72 mMol) 1.1-Diäthoxy-2.6-diphenyl- λ⁵-phosphorinyl-(4)-carbenium-tetrafluoroborat
 30 ml CH₃CN
 NaBH₄ im Ueberschuß

Ausbeute: 150 mg (0.21 mMol) 30 % Fp.: 53/5° C

C₄₄H₄₈O₄P₂ 702.81 Ber.: C 75.20 H 6.88
 Gef.: C 75.24 H 6.86

MS: m/e: 702 (100%), 351 (100%), 323 (85%)

¹H-NMR (C₆D₆): (t) 0.79 ppm (6H; POCCH) J_{H-H} 7.0 Hz
 (o) 3.52 ppm (4H; POCH₂) J_{H-H} 7.0 Hz
 J_{P-H} 9.0 Hz
 (d) 3.06 ppm (6H; POCH₃) J_{P-H} 14.0 Hz
 (d) 1.10 ppm (3H; CH₃)
 (m) 2.1-2.9 ppm (5H; H_{Alkyl})
 (d) 7.60 ppm (2H; H_{3.5}) J_{P-H} 36.0 Hz
 (d) 7.63 ppm (2H; H_{3.5}) J_{P-H} 36.0 Hz
 (m) 6.9-7.8 ppm (2OH; H_{arom.})

UV (CH₃OH): 412 nm (38700), 238 (47100)

14.5 1.3-Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)]-2.3-dimethyl-butan 45

175 mg (0.5 mMol) 32
 20 ml CH_3CN
 20 ml Dimethoxyäthan
 219 mg (0.5 mMol) 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)-dimethyl-carbenium-tetrafluoroborat 26
 30 ml CH_3CN
 NaBH_4 im Ueberschuß

Ausbeute: 100 mg (0.14 mMol) 29 % Fp.: 145° C

$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{P}_2$ 702.81 Ber.: C 75.20 H 6.88
 Gef.: C 74.90 H 7.08

MS: m/e: 702 (32%), 351 (100%), 323 (17%)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): (m) 0.9-2.3 ppm (12H; H_{Alkyl})
 (d) 3.01 ppm (6H; POCH) $J_{\text{P-H}}$ 14.0 Hz
 (d) 3.06 ppm (6H; POCH) $J_{\text{P-H}}$ 14.0 Hz
 (d) 7.59 ppm (2H; $\text{H}_{3,5}$) $J_{\text{P-H}}$ 36.0 Hz
 (d) 7.93 ppm (2H; $\text{H}_{3,5}$) $J_{\text{P-H}}$ 35.5 Hz
 (m) 6.9-7.8 ppm (20H; $\text{H}_{\text{arom.}}$)

UV (CH_3OH): 408 nm (34800), 237 nm (44200)

15. Darstellung des 1.3-Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl- λ^5 -phosphorinyl-(4)]-2-methyl-pentan 41 durch Umsetzung von 32 mit Säure und NaBH_4

200 mg (0.57 mMol) 32 werden in je 10 ml Acetonitril und Dimethoxyäthan gelöst. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur etwa 10 Tropfen Trifluoressigsäure hinzugefügt. Nach 10 Minuten versetzt man mit NaBH_4 im Ueberschuß.

Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 9.

Ausbeute: 110 mg (0.16 mMol) 55 % Fp.: 141° C

Ber.: C 75.20 H 6.88

Gef.: C 74.98 H 6.87

Die Identität der auf verschiedenen Wegen erhältlichen Proben von 41 wird durch die spektroskopischen Daten belegt (MS, UV, ¹H-NMR).

16. Darstellung des 1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-4-(4-methoxy-benzolazo)- λ^5 -phosphorins 46 durch Umsetzung von 32 mit p-Methoxy-benzol-diazonium-tetrafluoroborat

252 mg (0.72 mMol) 32 werden in 30 ml trockenem Acetonitril gelöst. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur 160 mg (0.72 mMol) p-Methoxy-benzol-diazonium-tetrafluoroborat in 30 ml Acetonitril zugetropft. Die tiefviolette Lösung wird eingeeengt und über präparative DC-Platten an Kieselgel (Benzol/Petroläther 4:1) chromatographiert. Die rote Hauptfraktion (Rf. ca. 0.4) wird entnommen.

Ausbeute: 60 mg (0.135 mMol) 19 %

Die Identifizierung dieses Produkts, das nach einmaligem Chromatographieren noch nicht ganz sauber war, erfolgte durch das ¹H-NMR-Spektrum.

Literaturverzeichnis

- 1) G. Märkl, Angew. 78, 907 (1966)
- 2) Zusammenfassung: K. Dimroth, Fortschr. d. Chem. Forsch. 38, 1 (1973)
- 3) a) W. Fischer, E. Hellner, A. Chatzidakis, K. Dimroth, Tetrahedron Letters 1968, 6227
b) J.C. Bart, J.J. Daly, Angew. 80, 843 (1968)
- 4) U. Schoeler, Dipl.-Arbeit Marburg/L. 1968
- 5) G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, Angew. 79, 59 (1967)
- 6) G. Märkl, A. Merz, Tetrahedron Letters 1969, 1231
- 7) W. Städe, Dissertation Marburg/L. 1968; W. Städe, nicht veröffentlicht.
- 8) H. Kanter, Dipl.-Arbeit Marburg/L. 1972
- 9) A. Hettche, Dissertation Marburg/L. 1971
- 10) H. Kanter, K. Dimroth, Angew. 84, 1145 (1972)
- 11) W. Schäfer, Dissertation Marburg/L. 1972
- 12) H. Pitz, Dipl.-Arbeit Marburg/L. 1972
- 13) Zusammenfassung: W. Kirmse, Carbene Chemistry in Organic Chemistry, Vol. 1, 1971, Academic Press, New York and London, S. 150
a) H.W. Wanzlick, Angew. 75, 1204 (1963)
b) H.W. Wanzlick, Ber. 101, 244 (1968)
c) R.A. Olofson et.al., JACS 90, 6554 (1968)
d) D.M. Lemal, K.J. Kawano, JACS 84, 1761 (1962)
- 14) G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, Angew. 79, 947 (1967)
- 15) a) G. Märkl, Angew. 75, 1121 (1963)
b) S.F. Mason, Nature 205, 495 (1965)
c) R. Vilceanu, A. Balint, Z. Simon, Nature 217, 61 (1968)
d) H. Oehling, W. Schäfer, A. Schweig, Angew. 83, 723 (1971)
e) A. Schweig, W. Schäfer, K. Dimroth, Angew. 84, 636 (1972)

- 16) H. Oehling, A. Schweig, Tetrahedron Letters 1970, 4941
- 17) K. Dimroth, W. Schäfer, H.H. Pohl, Tetrahedron Letters 1972, 839
- 18) G.A. Olah, R.D. Porter, D.P. Kelly, JACS 93, 464 (1971)
- 19) G. Märkl, A. Merz, Tetrahedron Letters 1968, 3611
- 20) M. Murray, R. Schmutzler, E. Gründermann, H. Teichmann, J.Chem.Soc. (B) 1971, 1714
- 21) S.O. Grim, W. Mc Farlane, E.F. Davidoff, T.J. Marks, J.Phys.Chem. 70, 581 (1966)
- 22) J.H. Letcher, J.R. Van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry 5, 75, 169 (1967)
- 23) W. Schäfer, K. Dimroth, Tetrahedron Letters 1972, 843
- 24) H. Volz, Tetrahedron Letters 1970, 1917
- 25) R. Wizinger, J. pr. 154, 1 (1939)
- 26) L.M. Jackmann, R.H. Wiley, J.Chem.Soc. 1960, 2881
Varian Kat. Nr. 232
- 27) H.J. Hediger, Infrarotspektroskopie, Frankfurt/Main 1971
- 28) J. Metzger, H. Larive, E.J. Vincent, R. Denilauler, J.Chim.Phys. 60, 944 (1963)
- 29) G. Germain, P. Main, M.M. Woolfson, Acta Crystallogr. A 27, 368 (1971)
- 30) U. Thewalt, Angew. 81, 783 (1969)
- 31) P.J. Wheatley, J.Chem.Soc. 1962, 3733
- 32) H. Pitz, unveröffentlicht
- 33) P. Kieselack, unveröffentlicht
- 34) W. Schäfer, K. Dimroth, Angew. 85, 815 (1973)
- 35) G. Märkl, K.H. Heier, Angew. 84, 1066 (1972)
- 36) G.C. Levy, G.L. Nelson, Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Wiley-Interscience, New York-London-Sidney-Toronto
- 37) A. Quilico, Chem.Zbl. 1932 II, 699
- 38) Organikum Berlin 1964 (3. Auflage), S. 290
- 39) W.W. Mezheritsky, G.N. Dorofeenko, Zh. Org. Khim. 3, 1533 (1967)
- 40) K. Wolff, Dissertation Marburg/L. 1961

- 41) H.J. Dauben, J.Org.Chem. 25, 1442 (1960)
- 42) M. Constenla, Dissertation Marburg/L. 1973
- 43) A.J. Ashe, III, JACS 93, 3293 (1971)
- 44) J.W. Rakshys jun., S.V. Mc Kinley, H.H. Freedman,
Chem. Comm. 1969, 1180

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Karl Dimroth
danke ich für seine wertvollen Ratschläge und die
großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für
die Unterstützung dieser Arbeit durch eine Sachbei-
hilfe.

Lebenslauf

Am 30.8.1944 wurde ich als Sohn des Dr. Hans Joachim Pohl und seiner Ehefrau Sibylle, geb. Ritter, in Berlin geboren. Von 1950 bis 1958 besuchte ich die Grundschule in Frankfurt/Oder und Wriezen/Oder.

Nach dem Uebersiedeln meiner Eltern in die BRD 1959 besuchte ich das ev. stift. Gymnasium Gütersloh (1959 - 1960) und das Domgymnasium Verden/Aller (1960 - 1963). Dort legte ich 1963 die Reifeprüfung ab.

Nach zweijähriger Dienstzeit bei der Bundeswehr begann ich im SS 1965 mit dem Chemiestudium in Marburg/L. Im Juni 1967 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung, im Juli 1970 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Meine Diplomarbeit fertigte ich von August 1970 bis Mai 1971 am Institut für organische Chemie der Philipps-Universität Marburg/L. unter Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Dimroth an. Unter seiner Anleitung entstand in der Zeit von August 1971 bis August 1973 auch die vorliegende Arbeit.

Seit Oktober 1971 habe ich von der Deutschen Forschungsgemeinschaft eine Stelle als wissenschaftlicher Mitarbeiter.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: Aurich, Bär, Dehnicke, Dimroth, Drexhage, Färsterling, Kamke, Kirmse, Klamberg, Kuhn, Mahr, Maier, Nöth, Pfeil, Reichardt, Schäfer, Schmid, Schmidt, Stork, Schweig, Walcher, Witzel.

